



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Pós-Graduação em Geociências
Área de Metalogênese e Geoquímica

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL

SEÇÃO CIRCULANTE

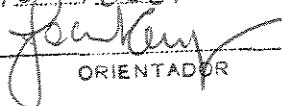
SERGIO TAGLIAFERRI BOSSO

**APLICAÇÃO DE ESCOLECITA NA RETENÇÃO DE METAIS PESADOS EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências
como parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Geociências.

Orientador: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Este exemplar corresponde
à redação final da tese defendida
por Sergio Tagliaferri Bosso
e aprovada pela Comissão Julgadora
em 26/06/2001


ORIENTADOR

CAMPINAS - SÃO PAULO

Maio – 2001

UNIDADE CDU
N.º CHAMADA:
TIUNICAMP
B.5552
V. Ex
TOMBO BC/ 45512
PROC. 16-392101
C ☐ D ☒
PREC. R\$ 11,00
DATA 31/07/01
N.º CPD

CM00158575-2



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE**

AUTOR: SERGIO TAGLIAFERRI BOSSO

**APLICAÇÃO DE ESCOLECITA NA RETENÇÃO DE METAIS PESADOS EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

ORIENTADOR: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Aprovada em: ____/____/____




PRESIDENTE: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

EXAMINADORES:

Prof. Dra. Jacinta Enzweiler

Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Prof. Dra. Queenie Siu Hang Chui

 - Presidente



Campinas, de junho de 2001

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IG - UNICAMP - IG

B655a

Bosso, Sergio Tagliaferri

Aplicação de escolecita na retenção de metais pesados em solução
aquosa / Sergio Tagliaferri Bosso.- Campinas,SP.: [s.n.], 2001.

Orientadora: Jacinta Enzweiler

Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto
de Geociências.

1.* Escolecita. 2.Metals pesados. 3.Troca iônica. I. Enzweiler,
Jacinta. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Geociências III. Título.

**Este trabalho é dedicado ao meu avô,
Carlos Tagliaferri**

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar aqui meus sinceros agradecimentos às pessoas e instituições que direta, ou indiretamente, fizeram parte dessa etapa da minha vida.

- À Profa. Jacinta, minha orientadora, gostaria de agradecer o apoio, as eternas horas de paciência e pela excelente orientação que recebi. Sem ela, esse trabalho não chegaria até aqui.
- À CAPES, pela bolsa de pós-graduação concedida.
- Aos Profs. Ronaldo e Wagner e à Profa. Tânia, que concederam as amostras para este trabalho. E, além disso, gostaria de agradecer as horas de discussão, ainda na graduação, sobre o que é o trabalho científico e a pesquisa, a orientação na iniciação científica e pela eterna amizade.
- Às secretarias Val e Creuza pelo apoio.
- À minha família, mãe, pai e irmã, que sempre estiveram ao meu lado, em todos os momentos.
- A Giovana, que me aguentou esses dois anos, e aguentou também a montanha-russa do meu humor.
- Aos familiares que estão distantes fisicamente, mas estão sempre em meu coração (avós, tios, tias e primos).
- Aos meus amigos próximos, Fábio Z., Miguel, Fábio B., Alexandre, Luiz, Jully, Val, Cláudia, Alessandra, Ricardo, Júlio e Hélio que estiveram sempre dispostos a ajudar. Gostaria também de agradecer à Maria Aparecida, que além de amiga, me auxiliou demais nas dúvidas diárias.

SUMÁRIO

1. Introdução	01
1.1. Zeólitas Naturais	01
1.2. Origem	04
1.2.1. Gênese e paragênese de zeólitas associadas às rochas vulcânicas	05
1.3. Zeólitas Sintéticas	06
1.4. Propriedades Físicas e Químicas	07
1.4.1. Propriedades Físicas	07
1.4.2. Propriedades Químicas	08
1.5. Principais Utilizações de Zeólitas Naturais	10
1.6. Métodos de Tratamento de Efluentes Mais Empregados	11
1.7. Outros Materiais Adsorventes	13
1.8. Teoria de Troca Iônica	13
1.9. Objetivo	17
2. Materiais e Métodos	18
2.1. Coleta, Separação e Moagem das Amostras	18
2.2. Caracterização Mineralógica e Química	19
2.3. Determinação da Capacidade de Troca Iônica Prática da Zeólita Estudada (CEC _p)	19
2.4. Condicionamento Químico	20
2.5. Experimentos de Troca iônica com soluções monoelementares	20
2.6. Avaliação da Cinética de Reação de Troca Iônica	21
2.7. Avaliação da Seletividade e o Efeito do pH na Troca Iônica	22
2.8. Avaliação da Capacidade de Dessorção das Amostras	22
2.9. Avaliação do efeito da variação da razão líquido/sólido (L/S) no processo de troca iônica	23
2.10. Avaliação do Efeito de tamanho de Partícula	23
3. Resultados	24
3.1. Identificação e Análise Química	24
3.2. Determinação da Capacidade de troca Iônica Prática (CEC _p)	27
3.3. Experimentos de Troca Iônica como Soluções Monoelementares	27
3.4. Avaliação da Cinética de Reação de Troca Iônica	29
3.5. Avaliação da Seletividade e o Efeito do pH na Troca Iônica	32
3.6. Avaliação da Capacidade de Dessorção das Amostras	38
3.7. Avaliação do efeito da razão sólido/líquido no processo de troca iônica.	39
3.8. Avaliação do Efeito de Tamanho de Partícula	40
4. Discussão	42
4.1. Capacidade de regeneração da esolecita	47
4.2. Comparação dos resultados obtidos com outros materiais adsorventes	47
5. Conclusões	50
6. Referências Bibliográficas	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Representação espacial dos tetraedros de SiO_4 e AlO_4	02
Figura 1.2 Estrutura tridimensional da zeólita, onde observa-se os canais uniformes e regulares. A figura (a) representa a estrutura da faujasita e a (b) representa as espécies do grupo da natrolita	02
Figura 1.3 Unidades de construção secundária de zeólitas (SBU)	03
Figura 1.4 Unidades de construção secundária utilizadas para a representação da espécie faujasita	04
Figura 1.5 Isoterma de troca iônica. A_s corresponde à concentração do íon A em solução, \bar{A}_z corresponde à concentração do íon A na fase sólida (zeólita). A curva 1 representa a troca iônica ideal, ou $\alpha_B^A = 1$; a curva 2 representa $\alpha_B^A > 1$; e a curva 3 representa $\alpha_B^A < 1$ (Dyer 1995)	15
Figura 3.1 Difrátograma de raios X da amostra de esolecita	24
Figura 3.2 Disposição atômica da estrutura cristalina da esolecita	27
Figura 3.3 Quantidade de cátion metálico retida pela esolecita em função do pH, nos experimentos realizados com soluções monoelementares ($C_i \approx 6,5 \text{ mg L}^{-1}$)	29
Figura 3.4 Porcentagem de Pb^{2+} e Cu^{2+} retida em função do tempo de contato (pH= 5,5 e $C_i \approx 10 \text{ mg L}^{-1}$)	30
Figura 3.5 Quantidade retida de cada cátion metálico <i>versus</i> pH, $C_i = 5 \text{ mg L}^{-1}$	33
Figura 3.6 Quantidade retida de cada cátion metálico <i>versus</i> pH, $C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$	34
Figura 3.7 Quantidade retida de cada cátion metálico <i>versus</i> pH, $C_i = 15 \text{ mg L}^{-1}$	35
Figura 3.8 Quantidade retida de cada cátion metálico <i>versus</i> pH, $C_i = 20 \text{ mg L}^{-1}$	36
Figura 3.9 Quantidade de metal adsorvido <i>versus</i> pH, $C_i \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$	37
Figura 3.10 Quantidade de Pb^{2+} recuperado <i>versus</i> pH	38
Figura 3.11 Quantidade de Cu^{2+} recuperado <i>versus</i> pH	39
Figura 3.12 Quantidade de metal retido <i>versus</i> a razão líquido-sólido.	40
Figura 3.13 Quantidade de metal retido <i>versus</i> granulometria	41
Figura 4.1 Representação dos complexos formados na interface sólido-líquido, onde T é o átomo de silício ou alumínio. (a) Complexo de esfera interna monodentado; (b) Complexo de esfera interna bidentado (as duas moléculas de água adicionais do plano equatorial não estão representadas) e (c) Complexo de esfera externa (adaptado de Stumm 1997). A representação encontra-se fora de escala	44
Figura 3.16: Quantidade molar de íons Pb^{2+} retido pela esolecita <i>versus</i> quantidade molar de íons Pb^{2+} em solução. (S/L corresponde à razão sólido-líquido)	48
Figura 3.17: Quantidade de metal retido <i>versus</i> granulometria	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Espécies de zeólitas mais utilizadas em estudos de troca iônica e suas fórmulas químicas, razões Si/Al e CEC _T	16
Tabela 2.1 Condições instrumentais utilizadas na determinação dos íons metálicos por AAS	21
Tabela 3.1 Resultados da determinação dos óxidos de elementos maiores em porcentagem, comparados com os dados disponíveis na literatura (Murata <i>et al.</i> 1987) e a concentração esperada (teórica) da escolecita	25
Tabela 3.2 Resultados do cálculo da fórmula química da escolecita natural, a partir dos resultados de FRX, recalculados para a base seca (Gill 1992)	26
Tabela 3.3 Resultados da determinação de elementos traço por FRX, em pastilha prensada. Todos valores em $\mu\text{g g}^{-1}$	26
Tabela 3.4 Quantidade retida de cada cátion metálico a partir de soluções monoelementares (mg g^{-1}), para os valores de pH indicados. Concentração inicial de aproximadamente $6,5 \text{ mg L}^{-1}$ (r=duplicata)	28
Tabela 3.5 Quantidade de Pb^{2+} e de Cu^{2+} retidos pela escolecita, em pH 5,5, em função do tempo de contato ($C_i \approx 10 \text{ mg L}^{-1}$)	30
Tabela 3.6 Raios dos íons hidratados dos metais utilizados nos experimentos de troca iônica (Burgess 1978)	31
Tabela 3.7 Valores de retenção (mg g^{-1}) dos íons metálicos, a partir das suas soluções mistas com concentração inicial de aproximadamente $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ e duplicatas, de acordo com o pH	32
Tabela 3.8 Valores de retenção (mg g^{-1}) para concentração inicial de aproximadamente $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ e duplicatas, de acordo com o pH	33
Tabela 3.9 Valores de retenção (mg g^{-1}) para concentração inicial de aproximadamente 15 mg L^{-1} e duplicatas, de acordo com o pH	34
Tabela 3.10 Valores de retenção (mg g^{-1}) para concentração inicial de aproximadamente 20 mg L^{-1} e duplicatas, de acordo com o pH	35
Tabela 3.11 Valores de retenção (mg g^{-1}) para concentração inicial de 30 mg L^{-1} e duplicatas, de acordo com o pH	37
Tabela 3.12 Valores máximos de retenção (mg g^{-1}), concentração e razão sólido-líquido, onde C_i =concentração inicial (mg L^{-1}), L/S =razão líquido/sólido (mg L^{-1}) e a retenção é dada em mg g^{-1} de escolecita	40
Tabela 4.1 Constantes de hidrólise do íons utilizados nos experimentos de troca iônica	43
Tabela 4.2 Comparação entre os resultados de retenção em massa e em miliequivalentes ($C_i \approx 15 \text{ mg L}^{-1}$, pH 6)	46
Tabela 4.3 Quantidade máxima removida de alguns metais pesados por diferentes trocadores/adsorvedores naturais	48



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

APLICAÇÃO DE ESCOLECITA NA RETENÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Sergio Tagliaferri Bosso

A escolecita é uma espécie de zeólita encontrada associada aos basaltos amigdaloidais da Província Ígnea Continental do Paraná (PICP). Neste trabalho, a potencialidade da escolecita como um novo material para a remoção de metais pesados (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Cd^{2+}) de soluções aquosas é avaliada. As amostras utilizadas nos experimentos, coletadas no município de Morro Reuter – RS, foram caracterizadas por difração e fluorescência de raios X. Os experimentos foram realizados por imersão de 0,5 g de amostra pulverizada em soluções aquosas dos metais pesados (preparadas a partir dos seus nitratos), e mantidas sob agitação constante por 24 h, à temperatura ambiente. A concentração inicial e final dos metais nas soluções foi determinada por espectrometria de absorção atômica. A concentração inicial dos cátions metálicos (5 a 60 mg L^{-1}), o pH (4 – 6), a razão líquido/sólido (200, 1000 e 2000) e a granulometria da escolecita foram alteradas entre os experimentos para avaliar a sua influência na troca iônica. Os resultados indicaram uma grande afinidade da escolecita pelo íon Pb^{2+} com valores de retenção de 11 mg g^{-1} (pH 5,5 e $C_i = 60 \text{ mg L}^{-1}$) de zeólita. Nas mesmas condições foram medidos os seguintes valores de retenção para os demais cátions: Cu^{2+} (8 mg g^{-1}), Zn^{2+} (6 mg g^{-1}), Ni^{2+} (2,6 mg g^{-1}), Co^{2+} (2,4 mg g^{-1}) e Cd^{2+} (0,06 mg g^{-1}), resultando na sequência de seletividade $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+}$. Observou-se maior eficiência relativa de remoção em soluções mais diluídas (5-15 mg L^{-1}). A afinidade dos íons pela escolecita foi interpretada com o auxílio de dados de constantes de hidrólise, concluindo-se que se formam complexos de esfera interna e externa (Pb^{2+} e Cu^{2+}) na interface sólido-água e de esfera externa para os outros cátions. Os resultados indicam que a escolecita poderia ser utilizada no tratamento secundário de efluentes contendo metais pesados, principalmente Pb^{2+} e Cu^{2+} .



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE METALOGÊNESE

APPLICATION OF SCOLECITE FOR HEAVY METAL REMOVAL IN AQUEOUS
SOLUTION

ABSTRACT

MASTER DISSERTATION

Sergio Tagliaferri Bosso

Scolecite is a type of zeolite which can be found associated to the basalts of the Paraná Continental Igneous Province (PCIP). In this work, the potentiality of scolecite as a new material for heavy metals removal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} and Cd^{2+}) from aqueous solutions is evaluated. The samples used in the experiments were collected in Morro Reuter – RS and characterized by X-ray diffraction and X-ray fluorescence. The experiments were carried out by immersion of 0.5 g of pulverized sample in aqueous solutions of the metallic ions (prepared from their nitrates) and kept under constant agitation for 24 h, at ambient temperature. The initial and final concentrations of the metals in the solutions were determined by atomic absorption spectrometry. The initial concentration (5 to 60 mg L^{-1}), pH (4 - 6) and the liquid/solid ratio (200, 1000 and 2000) and scolecite granulometry were altered in the experiments to evaluate their influence in the ion exchange process. Scolecite showed great affinity for Pb^{2+} , with retention values of about 11 mg g^{-1} (pH 5.5 and $C_i = 60 \text{ mg L}^{-1}$) of zeolite. In same experimental conditions, the other ions presented decreasing retention values, i.e., Cu^{2+} (8.2 mg g^{-1}), Zn^{2+} (6.2 mg g^{-1}), Ni^{2+} (2.6 mg g^{-1}), Co^{2+} (2.4 mg g^{-1}) and Cd^{2+} (0.06 mg g^{-1}), resulting in the following sequence of selectivity: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+}$. The relative removal efficiency was higher in more diluted solutions (5 - 15 mg L^{-1}). The ions affinity for scolecite was interpreted with help of hydrolysis constants, and it was concluded that internal and external sphere complexes are formed (Pb^{2+} e Cu^{2+}) at the solid-water interface and external sphere complexes for the other cations. Results indicate that scolecite could be useful in secondary treatment of waste water, especially for Pb^{2+} e Cu^{2+} removal.

APLICAÇÃO DE ESCOLECITA NA RETENÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

1 - INTRODUÇÃO

A escolecita é uma espécie de zeólita, descrita pela primeira vez por Pauling e Taylor, em 1930 (Breck 1974). É caracterizada por ser isoestrutural à natrolita e à mesolita, outras duas espécies de zeólita.

O termo “zeólita” foi introduzido pelo mineralogista sueco Barão A. F. Cronstedt, em 1756, para um certo mineral silicático que fervia quando aquecido sob uma pérola de bórax (do grego *zeo* = ferver; *lythos* = pedra). Nos anos subseqüentes, mais espécies de zeólitas foram sendo descobertas, mas apenas com o advento da difratometria de raios X é que as zeólitas passaram a ser caracterizadas e denominadas. A primeira caracterização da estrutura cristalina de uma zeólita foi efetuada numa analcima, em 1930 por Taylor (Coombs *et al.* 1998) e, logo em seguida, ainda em 1930, Hey concluiu que as zeólitas eram aluminossilicatos com cátions hidratados de metais alcalinos e metais alcalinos-terrosos fracamente ligados em sua estrutura (Breck 1974).

As zeólitas são uma família de minerais aluminossilicáticos, da subclasse dos tectossilicatos, cujas unidades básicas são tetraedros TO_4 , onde T pode ser silício ou alumínio. A forma com que esses tetraedros se combinam e a natureza dos íons presentes na estrutura caracterizam as diferentes famílias de tectossilicatos.

A família das zeólitas naturais é constituída por 56 espécies e várias subespécies. Todavia, novas espécies continuam sendo descritas atualmente (Coombs *et al.* 1998).

1.1. Zeólitas Naturais

Uma zeólita natural é uma substância cuja estrutura tridimensional é caracterizada por tetraedros interligados, cada um constituído por quatro ânions de oxigênio ao redor de um cátion de silício ou de alumínio, chamados átomos T (Figura

1.1). O compartilhamento dos ânions com os cátions T vizinhos faz com que, na estrutura da zeólita, existam duas vezes mais átomos de oxigênio do que átomos T. A substituição do silício pelo alumínio acarreta numa densidade de carga residual negativa na estrutura. Esse arranjo estrutural confere à zeólita uma rede de cavidades abertas em forma de canais ou celas, distribuídas uniformemente (Figura 1.2). Tais cavidades são geralmente ocupadas por cátions metálicos hidratados que conferem neutralidade elétrica à estrutura e que podem ser trocados e/ou retirados mediante procedimentos adequados.

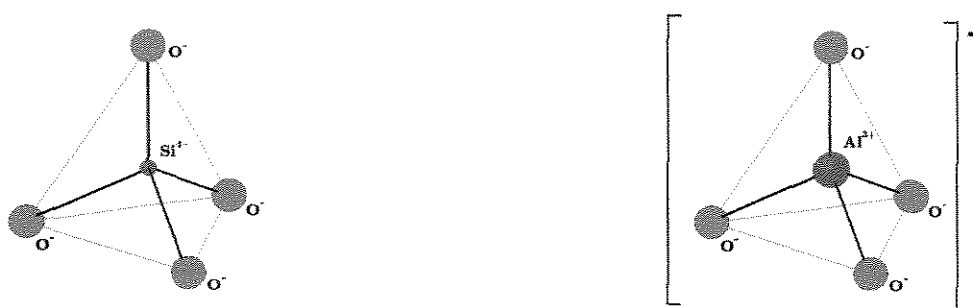


Figura 1.1 Representação espacial dos tetraedros de SiO_4 e AlO_4

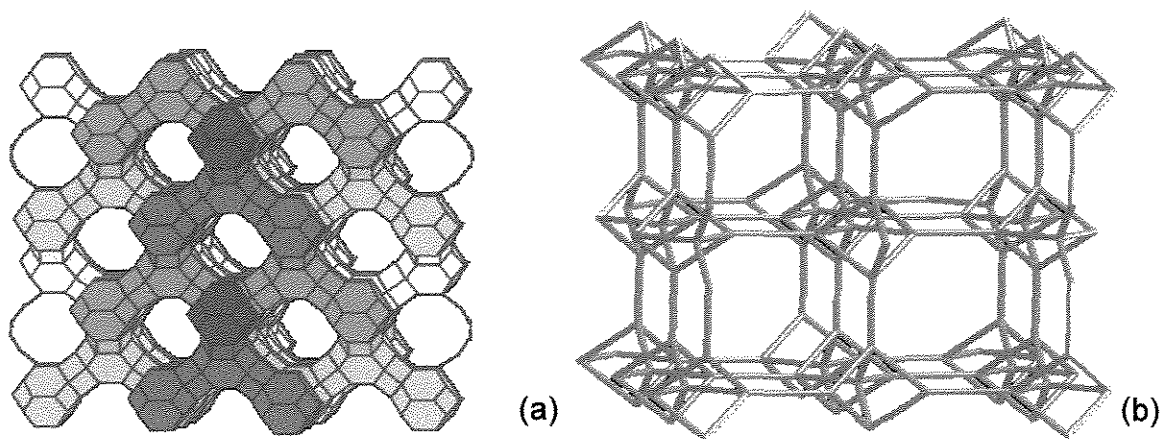


Figura 1.2 Estrutura tridimensional da zeólita, onde observa-se os canais uniformes e regulares. A figura (a) representa a estrutura da faujasita e a (b) representa as espécies do grupo da natrolita

Os canais são, em geral, de dimensões sub-nanométricas, o que permite a passagem ou alocação de íons, mas não o bastante para permitir a passagem de íons ou moléculas maiores do que as aberturas. Isto originou o termo **peneira molecular**, o qual se aplica às zeólitas e a materiais de estruturas semelhantes a elas, as vezes chamados zeolitóides, às argilas pilarizadas e aos polímeros de carbono, como os fulerenos.

As zeólitas diferem entre si no modo como os tetraedros são interligados, sendo necessárias unidades estruturais secundárias, baseadas em grupos de tetraedros para descrever e sistematizar sua topologia. Modelos, chamados “estruturas de construção secundária” (SBU – secondary building units), apresentados na Figura 1.3, são utilizados para representar as menores unidades a partir das quais as topologias zeolíticas conhecidas podem ser construídas (Pastore 1987). Nas SBU, silício ou alumínio estão presentes em cada vértice ou extremidade, e os átomos de oxigênio se localizam próximos ao centro de cada linha de união entre pares de átomos T.

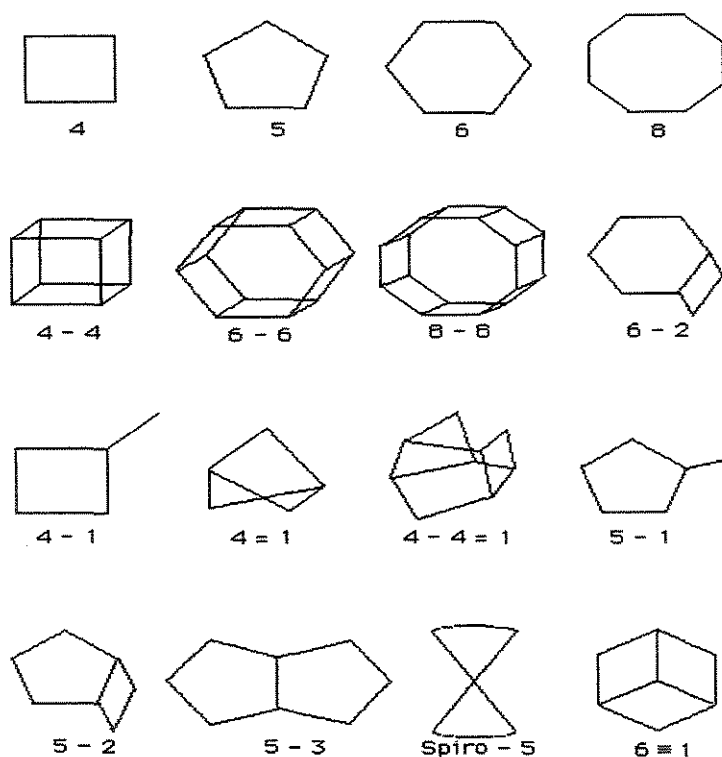


Figura 1.3 Unidades de construção secundária de zeólitas (SBU)

Por exemplo, a estrutura da faujasita ($\text{CaNa}_2 \text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$), já apresentada na Figura 1.2 (a) é novamente apresentada na Figura 1.4. Esta espécie de zeólita é representada com anéis de 4 e 6 membros, juntamente com prismas hexagonais 6 – 6.

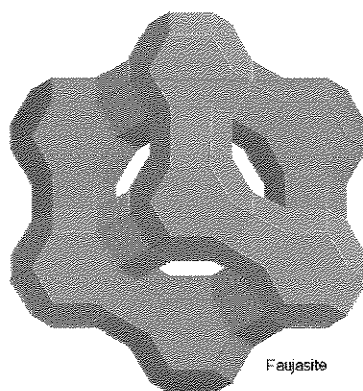


Figura 1.4 Unidades de construção secundária utilizadas para a representação da espécie faujasita

A estrutura cristalina característica e a dimensão dos poros distingue as zeólitas de outros materiais porosos, tais como os carvões e as aluminas ativadas, que possuem poros de dimensões micrométricas distribuídos aleatoriamente pela estrutura.

1.2. Origem

Desde a descoberta da primeira zeólita (estilbita), em 1756, várias publicações descrevem a ocorrência e a mineralogia de zeólitas naturais associadas a basaltos, tendo sempre sido consideradas apenas como minerais secundários e rejeitos da mineração dessas rochas vulcânicas. Durante as últimas décadas, o número de descrições e publicações de zeólitas associadas a rochas sedimentares e como produtos de alteração de cinzas vulcânicas e de outros materiais piroclásticos cresceu bastante, chegando a superar a quantidade de publicações relacionadas às zeólitas de origem vulcânica (Pansini 1997).

As zeólitas associadas às rochas vulcânicas ocorrem comumente como macrocristais bem definidos, cuja dimensão maior pode apresentar comprimento superior a 3 cm. Esses cristais são formados nas cavidades e fraturas de rochas ígneas, a partir dos fluidos e soluções aquosas dos estágios tardios da atividade magmática. A gênese e a paragênese das zeólitas de origem vulcânica será discutida com mais detalhes no sub-ítem a seguir (1.2.1).

As zeólitas associadas às rochas sedimentares são divididas em dois grandes grupos: as que cristalizam a partir de soluções salinas e alcalinas e aquelas formadas a partir da alteração de vidros vulcânicos. As espécies de zeólitas de origem sedimentar mais conhecidas e estudadas são a analcima, clinoptilolita, mordenita, phillipsita, erionita, laumontita, chabazita, wairakita e ferrierita (Breck 1974).

As zeólitas são comuns também em rochas metamórficas de baixo grau, fato que levou à definição, em 1958, da fácies zeólita no metamorfismo regional de rochas básicas, preferencialmente máficas (Winkler 1977; Yardley 1994).

1.2.1. Gênese e paragênese de zeólitas associadas às rochas vulcânicas

A gênese das zeólitas associadas às rochas vulcânicas podem ocorrer a partir de minerais pré-formados (por exemplo, natrolita da sodalita e da nefelina, estibita da sanidina), ou podem originar-se diretamente das soluções finais deixadas após a solidificação do magma, sendo esse tipo o mais frequente tipo de gênese das zeólitas vulcânicas (Franco 1952).

Com o aparecimento das vesículas e amígdalas originadas do desprendimento dos gases, que durante certo tempo estiveram sob pressão no magma, as soluções do próprio derrame, carregadas de cátions e ânions é que dão início à formação das zeólitas encontradas nas rochas vulcânicas.

Outro fator importante na gênese das zeólitas vulcânicas é a temperatura em que o magma e as soluções formadoras se encontram. Quanto mais elevada for essa temperatura mais difícil se torna a formação de zeólitas contendo muita água em sua constituição.

Na maioria das cavidades, é observada a presença simultânea de muitos tipos de zeólitas, que quase sempre estão acompanhadas por minerais secundários, tais

como o quartzo, calcita, apofilita, calcedônia e ágata. A deposição dos minerais secundários em uma amígdala não se processa de maneira arbitrária e caótica, mas obedece a uma ordem perfeitamente definida. Na PICP (Franco 1952), essa sequência é a mesma em todos os basaltos amigadolíticos observados, sendo que o primeiro mineral a se originar são as cloritas, depois temos a calcedônia e o quartzo, depois as zeólitas, a apofilita, a calcita e os sulfetos.

Dentre as espécies de zeólitas encontradas na Província Ígnea Continental do Paraná (PICP), são descritas a mordenita, laumontita, stilbita, heulandita, esquelita, mesolita e natrolita (Franco 1952; Murata *et al.* 1987). Franco (1952), baseado em descrições macroscópicas e de microscopia ótica, aponta a presença de esquelita na PICP como extremamente rara, citando que a mesma havia sido descrita pela primeira vez por Hussak (1890) na Serra de Tubarão em Santa Catarina. Murata *et al.* (1987), empregando técnicas analíticas instrumentais detectaram essa variedade zeolítica em 67% das localidades investigadas da PICP.

1.3. Zeólitas sintéticas

Em meados da década de 40, a divisão de pesquisa da Union Carbide Corporation, inspirada nos trabalhos anteriores de Barrer (1945) que visavam melhorar os processos de separação e purificação de gases refrigerantes com a utilização da chabazita (Breck 1974), iniciou um estudo de síntese de zeólitas. Entre 1949 e 1954, foram sintetizadas três espécies de zeólitas, chamadas A, X e Y. Em 1954, a Union Carbide iniciou a venda das zeólitas sintéticas como uma nova classe de materiais industriais.

Em 1962 (Sherman 1999), a Mobil Oil Corporation iniciou o uso da zeólita sintética X. Entre 1967 e 1969, a mesma companhia divulgou a síntese de duas zeólitas, a beta e a ZSM-5, ambas com alta concentração de sílica. Na década de 70, a zeólita A começou a ser introduzida em detergentes. Até o final da década de 70, mais de 22.000 toneladas de zeólita Y foram usadas na catálise de processos de craqueamento e, em 1977, a Union Carbide colocou no mercado zeólitas para processos de separação por troca iônica.

Nas duas últimas décadas, ocorreu um grande avanço na síntese de novas zeólitas e na modificação das zeólitas sintéticas já existentes, visando sempre a melhoria de processos químicos, e adequando as características físico-químicas das zeólitas para as mais diferentes finalidades.

Além das aplicações mencionadas, as zeólitas estão sendo pesquisadas para outros fins, tais como eletrônica molecular, eletrodos zeolíticos, baterias e pilhas, materiais de ótica não linear e sensores químicos (Flanigen 1991).

1.4. Propriedades físicas e químicas

As descrições das propriedades das diferentes espécies de zeólitas são essenciais, pois determinam as possíveis aplicações dessa família de minerais aluminossilicáticos (Dana – Hurlbut 1974; Breck 1974; Milovsky & Kononov 1985).

1.4.1. Propriedades físicas

Morfologia

As zeólitas são divididas em três grupos morfológicos, de acordo com sua estrutura cristalina: 1) Estrutura tridimensional com ligações uniformes; 2) Estrutura lamelar com placas aluminossilicáticas fracamente ligadas entre si e 3) Estrutura fibrosa com seqüências de tetraedros fracamente ligados e cruzados.

Densidade

A densidade das zeólitas é baixa, variando entre 1,9 e 2,3 g cm⁻³. As zeólitas que contém íons bário têm densidade superior a 2,8 g cm⁻³. A densidade é uma propriedade dependente da abertura dos canais e dos cátions presentes na estrutura.

Dureza

A dureza dos cristais de zeólitas naturais varia entre 3,5 e 5,5 na escala Mohs.

Cor

Zeólitas puras são transparentes, mas traços de impurezas, como íons metálicos, podem dar às zeólitas diferentes colorações. Por exemplo, com níquel adsorvido, a coloração deste mineral muda para verde claro quando desidratada (Breck 1974).

Fotoluminescência

As zeólitas mostram-se fluorescentes em azul, azul-verde, amarelo-verde, branco-amarelo e azul-branco, quando iluminadas com radiação ultravioleta (UV) de 365 nm. Elementos indicadores de fotoluminescência como o Pb, Ag e Cu podem ser introduzidos na estrutura por troca-iônica, mas essa propriedade não é observada quando as zeólitas estão hidratadas (Breck 1974).

1.4.2. Propriedades químicas

Desidratação

Conforme seu comportamento durante a desidratação, as zeólitas podem ser classificadas, de acordo com Breck (1974), em:

- Aquelas que não apresentam mudanças estruturais durante a desidratação e exibem perda de peso em função da elevação da temperatura.
- Aquelas que mostram grandes mudanças estruturais, incluindo colapsos, durante a desidratação, e apresentam descontinuidades na perda de peso.

Exemplos do primeiro tipo são a clinoptilolita, mordenita, erionita e chabazita, que são termicamente estáveis até 800° C. As zeólitas do segundo grupo desidratam continuamente em baixas temperaturas e, algumas vezes em etapas, mas entra em colapso em altas temperaturas. Este comportamento é visto em zeólitas da família da natrolita (natrolita, mesolita e escolecita) e também na família da heulandita.

Adsorção

A neutralidade elétrica é conferida à estrutura por cátions metálicos hidratados, os quais alojam-se nas cavidades internas das zeólitas. Esses íons podem ser trocados por outros íons ou mesmo moléculas pequenas que se ligam às cargas superficiais. O tipo de interação entre o íon e a superfície depende da natureza do íon que participa da reação, formando complexos hidratados.

Capacidade de troca iônica (CEC)

A capacidade de troca iônica (CEC) em zeólitas está diretamente ligada a razão de substituição natural do silício pelo alumínio. Quanto menor for a razão Si/Al, maior será a CEC e isso se deve a quantidade de cargas negativas que ficam disponíveis. Ela é medida em termos de miliequivalentes por grama de zeólita.

A capacidade de troca iônica teórica (CEC_t) representa a quantidade total de cátions presentes nos canais da estrutura zeolítica e que podem ser trocados por outros íons. Em amostras naturais, determina-se um valor prático (CEC_p), utilizando-se um método específico para esse fim.

A facilidade de se trocar íons em zeólitas e outros minerais, fez com que os primeiros estudos fossem dirigidos a processos de abrandamento de águas duras (Breck 1974). Recentemente foi proposto a utilização de zeólitas na remoção de íons radioativos (Cs e Sr), presentes em soluções aquosas provenientes de usinas nucleares (Misaelides *et al.* 1995; Valcke *et al.* 1997). As zeólitas naturais também vem sendo investigadas para remover de metais pesados de soluções aquosas (Blanchard *et al.* 1984; Zamzow *et al.* 1990; Bosso *et al.* 1998; Ryazantsev & Dashibalova 1998; Ouki & Kavannagh 1999; Brigatti *et al.* 1999) e de efluentes domésticos (Zorpas *et al.* 2000a e b).

A troca iônica em zeólitas depende de seis fatores, sendo eles: 1) natureza do cátion (tamanho hidratado e anidro, e sua carga); 2) temperatura; 3) concentração do cátion na solução; 4) solvente empregado (a maioria dos experimentos são feitos em solução aquosa, mas recentemente estão sendo realizados em solventes orgânicos (Singh & Dutta 1999); 5) espécies aniônicas associadas aos cátions em solução e 6)

características particulares de cada zeólita (tamanho dos canais, razão Si/Al e a natureza do cátion natural) (Moscow 1991).

1.5. Principais utilizações de zeólitas naturais

- Beneficiamento e condicionamento de solos: A capacidade de hidratação e a facilidade de troca iônica tornaram as zeólitas naturais uma das substâncias mais eficientes no condicionamento de solos. O Japão é um dos maiores consumidores de zeólitas naturais para emprego na agricultura. Pesquisas mostraram também a capacidade das zeólitas naturais no beneficiamento de solos, como veículos para herbicidas e pesticidas em plantações de arroz (Mumpton 1999).
- Ração animal: Desde 1965, pesquisas estão sendo desenvolvidas para o uso de clinoptilolita e mordenita como complemento alimentar na ração de gados, suínos e aves. Além do ganho significativo de peso com a introdução das zeólitas na ração animal (cerca de 16% a mais do que a dieta normal), observa-se também uma melhora nas condições de saúde dos animais, principalmente em doenças relacionadas ao sistema digestivo, já que a zeólita é responsável pela remoção da amônia presente na digestão. Novamente, o Japão é o país de maior consumo para este fim (Mumpton 1999).
- Tratamento de efluentes nucleares: Em 1959, L. L. Ames (Valcke *et al.* 1997) demonstrou a capacidade da zeólita clinoptilolita de remover estrôncio e cézio de efluentes contendo baixa concentração destes radionuclídeos. Os resultados demonstraram que as zeólitas naturais poderiam ser utilizadas em larga escala na recuperação desses efluentes, concentrando os resíduos em pequenas porções, mais apropriados para a estocagem. Além da clinoptilolita, a mordenita natural e a sintética foram avaliadas para a mesma finalidade.
- Processos de troca iônica para tratamento de efluentes: Esta sub-área compreende uma das mais discutidas utilizações das zeólitas naturais. Inúmeros trabalhos descrevem as potencialidades desses minerais na remoção de metais pesados e amônia de efluentes contaminados. Espécies de origem sedimentar, como a clinoptilolita e mordenita, foram avaliadas em processos de tratamento de efluentes

ácidos (pH entre 2 e 4) para a remoção de metais pesados (Zamzow *et al.* 1990). As zeólitas de origem ígnea chabazita e philipsita estão sendo pesquisadas para emprego na remoção de metais pesados em soluções aquosas com diferentes concentrações (Ouki & Kavannagh 1999). Estes materiais naturais foram também considerados eficientes na sua capacidade de retenção de amônia em processos de purificação de águas naturais, visando sua potabilidade (Gaspard *et al.* 1983, Mumpton 1999).

1.6. Métodos de tratamento de efluentes mais empregados

Os contaminantes mais comuns em efluentes são compostos orgânicos voláteis, substâncias biodegradáveis, bactérias patogênicas, nitrogênio, fósforo, sólidos orgânicos dissolvidos e metais pesados. Esses tipos de poluentes são removidos comumente por operações físicas, biológicas e químicas (Tchobanoglous & Burton 1991).

Durante as operações físicas, os efluentes são descontaminados e tratados por métodos de mistura, floculação, sedimentação, flotação, filtração e transferência de gases.

Nas operações biológicas são removidos os materiais biodegradáveis. Essas substâncias são convertidas em gases que podem ser jogados na atmosfera ou capturados por células orgânicas para posterior aproveitamento. Esse tipo de tratamento também se aplica à remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) disponíveis em águas residuais.

O último método de descontaminação de efluentes é o método químico. Este processo baseia-se na conversão ou remoção dos contaminantes por adição de reagentes ou por reações químicas. Precipitação, adsorção e desinfecção são os exemplos mais comuns usados nos tratamentos químicos de águas residuais.

Para a remoção de metais pesados de águas residuais e efluentes, utilizam-se algumas técnicas que serão descritas resumidamente a seguir.

Precipitação química: Este método de tratamento de efluentes baseia-se na reação química entre os metais pesados e um coagulante (geralmente sais de ferro, alumínio, cálcio e polímeros orgânicos), adicionado ao meio aquoso para promover a precipitação desses íons metálicos. A maior desvantagem desse tipo de tratamento é a

grande quantidade de lodo formado, que necessitará de tratamento posterior, uma vez que contém compostos tóxicos.

Ultrafiltração: São sistemas pressurizados que utilizam membranas para a remoção de materiais dissolvidos e colóides. Este método é geralmente usado para a remoção de colóides, moléculas grandes, para a remoção de óleos e diminuição da turbidez. É utilizado também como pré-tratamento para a osmose reversa.

Osmose Reversa: Este processo consiste na separação dos íons em solução por filtração em membranas semipermeáveis a alta pressão. Esta pressão é maior do que a pressão osmótica causada pelos sais dissolvidos nas águas residuais. Essas membranas semipermeáveis são geralmente feitas de nylon ou acetato de celulose. O problema principal desse método é o alto custo de operação.

Eletrodiálise: No processo de eletrodiálise, os íons em solução são separados através de membranas semipermeáveis íon seletivas. Com a aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos, uma corrente elétrica passa através da solução, que ocasiona uma migração dos cátions para um pólo (negativo) e uma migração dos ânions para o outro pólo (positivo). Os maiores problemas para esse tipo de processo são a precipitação de metais pouco solúveis e o entupimento das membranas íon seletivas com esse precipitados ou com colóides orgânicos. Um pré-tratamento com carvão ativado é necessário na maioria dos casos.

Troca iônica: É um processo no qual os íons metálicos são retirados da solução por um material insolúvel (um trocador iônico), e substituídos por um íon vindo do trocador, geralmente o íon H^+ ou metais alcalinos. Este processo também é usado na retirada dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} de águas potáveis, onde são trocados por íons Na^+ . O processo consiste na passagem do efluente por colunas de trocadores catiônicos, onde os cátions serão trocados por íons H^+ primeiramente, e depois por colunas de trocadores aniônicos, onde os ânions serão trocados por íons OH^- . Os trocadores iônicos mais utilizados são resinas orgânicas, zeólitas e bentonitas.

Quando a capacidade dos trocadores iônicos é exaurida, é necessário uma lavagem no contra-fluxo da coluna, para a retirada de sólidos e promover a regeneração do trocador. Trocadores catiônicos são lavados com soluções de ácidos fortes, como o sulfúrico e o clorídrico, e trocadores aniônicos são lavados com soluções básicas fortes, como hidróxido de sódio. Altas concentrações dos metais em solução podem afetar o

desempenho dos trocadores iônicos e provocam alterações na estrutura da resina. As resinas também apresentam sequências de seletividade, e alguns íons do final dessa sequência podem não ser eficazmente removidos.

1.7. Outros materiais adsorventes

Outros tipos de materiais são utilizados em processos similares aos que as zeólitas são empregadas, como na separação de gases, troca iônica e catálise. Entre esses materiais destacam-se os carvões ativados, argilominerais, géis inorgânicos (como a sílica gel) e aluminas ativadas.

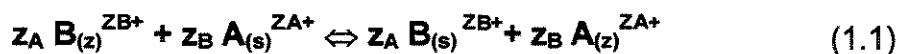
Carvões e aluminas ativadas não possuem uma rede cristalina ordenada e, conseqüentemente, seus poros não são uniformes, tendo intervalo de distribuição dos diâmetros dos poros desde somente alguns nanômetros (2 a 5 nm) ou com ampla diferença (2 a 100 nm), como é o caso de algumas espécies de carvão ativado. O tamanho e a distribuição aleatória dos poros facilita a entrada de muitas moléculas orgânicas e inorgânicas, sendo utilizados em processos catalíticos e de polimerização.

Argilominerais e óxidos de ferro empregados em processos de troca iônica para a remoção de metais pesados em solução aquosa têm valores de retenção comparáveis a outros tipos de materiais como as zeólitas e resinas trocadoras de íons, como é o caso da sepiolita (Brigatti *et al.* 1999), paligorskita e goethita (García-Sánchez *et al.* 1999; Brown *et al.* 1995) e bentonita (Triantafyllou *et al.* 1999).

1.8. Teoria de troca iônica

A troca iônica em zeólitas é estequiométrica e reversível. Os cátions são trocados dentro dos canais internos das zeólitas e este processo é controlado por difusão iônica na fase sólida. Por esta razão, as zeólitas vem sendo estudadas como um bom modelo para a teoria de troca iônica que no que se refere a aspectos de cinética e de equilíbrio (Dyer 1995, Collela 1996). Do ponto de vista prático, a isoterma de troca iônica fornece informações relativas à seletividade da zeólita.

O processo de troca iônica pode ser representado pela seguinte equação:



onde z_A e z_B são as cargas dos cátions A e B, s e z subscritos são as fases envolvidas no processo (solução e zeólita, respectivamente).

A fração equivalente dos cátions trocáveis na solução e na zeólita é definida por:

$$A_s = \frac{z_A m_s^A}{z_A m_s^A + z_B m_s^B} \quad (1.2)$$

$$A_z = \frac{\text{No. de equivalentes de cátions trocáveis A}}{\text{Total de equivalentes de cátions na zeólita}} \quad (1.3)$$

Onde m_s^A e m_s^B são as molalidades dos íons A e B, respectivamente, na solução em equilíbrio. Também na equação, temos $(A_z + B_z) = 1$ e $(A_s + B_s) = 1$.

A isoterma de troca iônica é um gráfico da quantidade de íons retidos pelo trocador (A_z) em função da sua concentração total na solução em equilíbrio (A_s), conforme mostrado na Figura 1.5, em experimentos realizados à temperatura constante. A preferência da zeólita por um dado íon, na presença de outro é expressa pelo fator de separação α_B^A , dado por (1.4):

$$\alpha_B^A = \frac{A_z B_s}{B_z A_s} \quad (1.4)$$

Se o íon A é trocado, α_B^A é maior que 1. O fator de separação depende da concentração total de íons da solução, da temperatura e de A_s . Se $\alpha_B^A = 1$, representado pela linha diagonal na Figura 1.5, a troca é "ideal" e obedece a lei da conservação de massas. Na maioria dos casos, a linha da isoterma desvia-se um pouco da linha diagonal, o que indica a seletividade por um dado íon, dentre os presentes na solução. Para a maioria dos trocadores de íons não cristalinos, a curva descrita pela

isoterma começa no canto esquerdo inferior e termina no canto direito superior, com a concavidade para baixo. Nas zeólitas, entretanto, há muitas exceções em relação a exclusão de íons trocáveis ou íons encapsulados na estrutura zeolítica. Isto se chama efeito de “peneira-iônica”, isto é, a quantidade total de íons trocados é inferior à concentração de cátions trocáveis presentes nas zeólitas, fazendo com que a isoterma descreva uma curvatura abaixo da diagonal, $\alpha_B^A < 1$ (Figura 1.5).

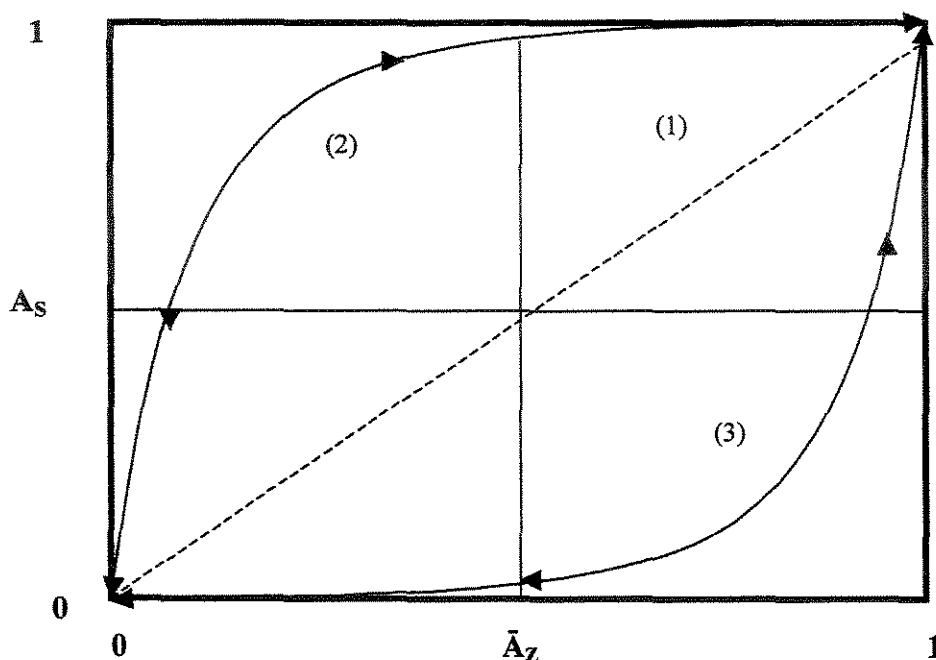


Figura 1.5 Isoterma de troca iônica. A_S corresponde à concentração do íon A em solução, \bar{A}_Z corresponde à concentração do íon A na fase sólida (zeólita). A curva 1 representa a troca iônica ideal, ou $\alpha_B^A = 1$; a curva 2 representa $\alpha_B^A > 1$; e a curva 3 representa $\alpha_B^A < 1$ (Dyer 1995)

Como visto anteriormente, a capacidade de troca catiônica em uma zeólita depende intrinsecamente da composição química do mineral, pois quanto menor for a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, maior será essa capacidade. A Tabela 1 mostra alguns exemplos de zeólitas naturais, a razão Si/Al e a capacidade de troca iônica destas espécies. Os valores reais (práticos) de troca iônica costumam ser muito inferiores aos valores teóricos. Também são encontrados valores diferentes para cada metal que participa do processo (natureza do cátion).

A espécie escolecita foi escolhida para os estudos de troca iônica neste trabalho por apresentar alto valor de CEC ($5,00 \text{ meq g}^{-1}$), por ser abundante nos basaltos do sul do Brasil e pela ausência de informações relativas ao comportamento desta zeólita na troca iônica por metais pesados.

Tabela 1.1 Espécies de zeólitas mais utilizadas em estudos de troca iônica e suas fórmulas químicas, razões Si/Al e CEC_T

Nome	Fórmula Química*	Razão Si/Al*	CEC_T^{**} (meq g^{-1})
Analcima	$\text{Na Al Si}_2 \text{O}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1,8-2,8	4,54
Chabazita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1,6-3,0	3,70
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2) \text{Al}_2 \text{Si}_{10} \text{O}_{24} \cdot 6,7 \text{H}_2\text{O}$	4,1-5,0	2,29
Heulandita	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{16} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	2,4-3,7	3,21
Estilbita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Al}_2 \text{Si}_6 \text{O}_{16} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	3,4-3,5	3,09
Natrolita	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1,4-1,5	5,25
Escolecita	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	1,4-1,5	5,00
Faujasita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Al}_2 \text{Si}_5 \text{O}_{14} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	2,5-3,0	3,15

* De Breck (1974)

** De Mumpton (1999)

1.9. Objetivo

Este trabalho visa avaliar a capacidade da zeólita natural escolecita, em remover os íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Cd^{2+} a partir de soluções aquosas, sob diferentes condições de concentração, pH e razões sólido/líquido.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental consistiu nas seguintes etapas: a) coleta, separação e moagem das amostras; b) caracterização mineralógica e química; c) determinação da capacidade de troca iônica prática da zeólita estudada (CEC_p); d) condicionamento químico; e) experimentos de troca iônica com soluções monoelementares; f) avaliação da cinética de reação de troca iônica; g) avaliação da seletividade e o efeito do pH na troca iônica; h) avaliação da capacidade de dessorção das amostras, i) avaliação do efeito da variação da razão líquido/sólido no processo de troca iônica e j) avaliação do efeito de tamanho de partícula.

2.1. Coleta, separação e moagem das amostras

As amostras utilizadas nos experimentos foram coletadas em outubro de 1997, durante uma excursão técnica realizada no programa de iniciação científica pelo grupo integrado de pesquisa em peneiras moleculares da PUC-Campinas. As amostras foram coletadas no Município de Morro Reuter, no Rio Grande do Sul (coordenadas geográficas 29° 32' 93" S e 51° 03' 83" W), na porção de topo, vesicular/amigdaloidal, de derrames basálticos da Formação Serra Geral. As zeólitas foram separadas de suas rochas hospedeiras com o auxílio de martelo, após minuciosa verificação macroscópica. Foi possível separar macrocristais de zeólitas com até 10 cm de comprimento, que facilitou a completa remoção dos espécimes da rocha basáltica.

Um cristal macroscopicamente puro, pesando aproximadamente 150 g, foi selecionado e lavado com água destilada. Após a secagem completa, a amostra foi triturada num britador de mandíbulas (Fritsch, Pulverisette1 – Alemanha) até a obtenção de fragmentos com tamanho ≤ 5 mm. Em seguida, a amostra foi moída num moinho planetário (Fritsch, Pulverisette 5 – Alemanha), em potes e bolas de ágata, até granulometria menor que 75 μ m.

2.2. Caracterização mineralógica e química

A identificação da zeólita foi realizada por difratometria de raios X. A amostra moída foi enviada à Central Analítica do IQ-UNICAMP, onde a análise foi efetuada num difratômetro de raios X (Shimadzu, Japão) com tubo de cobre (λ K_{α} =1,54060 Å), operado com 40 kV e 30 mA. A varredura de 2θ foi efetuada entre 5 e 90 graus com velocidade $0,02^{\circ} \text{ min}^{-1}$.

A análise química da amostra foi efetuada num espectrômetro de fluorescência de raios X (PW 2404, Philips, Holanda) conforme a rotina adotada no Laboratório de Geoquímica Analítica do IG/UNICAMP. Para a determinação dos elementos maiores foram preparados discos fundidos. A amostra, previamente seca em estufa a 105° C durante 8 h, foi misturada ao fundente, constituído por metaborato de lítio e tetraborato de lítio ($\text{LiBO}_2 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 80:20, Spectroflux 100 B, Alfa-Aesar, USA) também seco por 8 h, na proporção de 1:5. A mistura, colocada num cadinho de liga de Pt-Au, foi fundida num aparelho de fusão (Fluxy 300, Claisse, Canadá) e o material fundido foi vertido num molde da mesma liga, obtendo-se o disco de vidro por resfriamento controlado. Separadamente, foi efetuada uma determinação de perda ao fogo, em mufla a 1000° C durante 1,5 horas.

A determinação dos elementos-traço foi efetuada em pastilhas prensadas, preparadas pela mistura de 9,0 g de amostra e 1,5 g de cera aglutinante (WaxPower, Hoechst, Alemanha). Após homogeneização manual, a mistura foi prensada numa prensa hidráulica (HTP 40, Herzog, Alemanha) com uma pressão de 119 MPa durante um minuto.

2.3. Determinação da capacidade de troca iônica prática da zeólita estudada (CEC_p)

O método utilizado (Rodojevic & Bashan 1999) na avaliação da CEC_p da amostra consistiu em definir primeiramente a quantidade de cátions disponíveis para a troca e depois medir a CEC_p efetiva. Cerca de 5 g de amostra moída foi colocada em contato com 25 mL de solução de acetato de amônio 1 mol L^{-1} (P.A., Synth) e a suspensão foi

agitada por 1 h. A fase sólida foi separada por filtração e lavada com etanol (95% Merck) por três vezes.

O sólido foi colocado em contato com 25 mL de solução saturada de cloreto de potássio (P.A., Merck), e a mistura foi agitada por 30 min, filtrada e avolumada para 100 mL. Uma alíquota de 50 mL da fase líquida foi colocada num balão de destilação, sendo adicionados 10 mL de solução tampão de borato (9,5 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ + 88 mL de NaOH, pH 9) e 50 mL de água deionizada. A destilação da amônia foi feita com condensador, para retirá-la completamente da mistura e impedir a contaminação por metais alcalinos que poderiam estar na solução. O destilado foi avolumado em balão volumétrico de 50 mL. O conteúdo deste foi transferido quantitativamente para um frasco cônico e titulado com solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico (P.A. Merck), após a adição de 5 gotas de indicador misto de verde de bromocresol e vermelho de metila.

2.4. Condicionamento químico

Antes da utilização nos experimentos de retenção de metais pesados, A amostra foi tratada com solução de cloreto de sódio (P.A., Nuclear), com o objetivo de trocar os íons Ca^{2+} da zeólita por íons Na^+ . Esse procedimento auxilia o processo de troca iônica, já que, teoricamente, o íon Na^+ é trocado com mais facilidade do que o íon Ca^{2+} (Kesraoul-Ouki *et al.* 1993).

Uma alíquota de 10 g foi transferida para um frasco cônico contendo 100 de uma solução 2 mol L^{-1} de NaCl. A suspensão foi agitada magneticamente (Variomag, Alemanha) durante 24 horas, à temperatura ambiente. Após esse período, a fase sólida foi separada por filtração a vácuo em um sistema de filtração Millipore, com filtros de éster de celulose com 47 cm de diâmetro e $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro de poro, e lavada com água nanopura (Milli Q, Millipore). As amostras condicionadas foram mantidas em dessecador até sua utilização nos experimentos.

2.5. Experimentos de troca iônica com soluções monoelementares

Um grupo de experimentos iniciais foi realizado para avaliar preliminarmente a capacidade de troca desta espécie de zeólita para os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} .

Soluções dos quatro elementos foram preparadas a partir dos seus nitratos (P.A., Merck). A concentração inicial das soluções foi de cerca de $6,5 \text{ mg L}^{-1}$. Os experimentos foram realizados em frascos cônicos de 200 mL, contendo 0,5 g de zeólita moída e condicionada em 100 mL de solução do íon metálico. A mistura foi agitada magneticamente por 24 horas, à temperatura ambiente. O pH do meio foi medido no início e no final do processo.

Nesta etapa, também foi avaliada a influência do pH na troca iônica. Os experimentos foram realizados na faixa de pH entre 4 e 6, em intervalos de 0,5. O pH inicial foi ajustado ao valor desejado com solução $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ou NaOH.

A fase líquida foi separada da fase sólida por centrifugação (T-62.2, MLW, Alemanha) a 3.000 rpm durante 10 minutos e analisada por espectrometria de absorção atômica (AA 12/1475, Varian). Na Tabela 2.1 estão listadas as condições instrumentais empregadas na determinação dos metais empregados nesta etapa e nas seguintes, onde são adicionados mais dois íons metálicos (Co^{2+} e Cd^{2+}).

Tabela 2.1 Condições instrumentais utilizadas na determinação dos íons metálicos por AAS

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Fenda (nm)	Intervalo de concentração (mg L^{-1})
Pb	217,0	1,0	1,0 – 5,0
Cu	324,7	0,2	1,0 – 5,0
Zn	213,9	0,2	0,5 – 2,0
Ni	341,5	0,2	1,0 – 5,0
Co	345,4	0,2	1,0 – 5,0
Cd	228,8	0,5	0,5 – 2,0

2.6. Avaliação da cinética de reação de troca iônica

A avaliação da cinética de troca iônica de íons metálicos, a partir das soluções aquosas, é necessária para determinar o tempo necessário de agitação e de contato da mistura zeólita-solução até que se estabeleça o equilíbrio. Alíquotas de 100 mL de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, com concentração inicial em torno de 10 mg L^{-1} cada, foram colocadas em contato com 0,5 g de zeólita em pH 6,0. As soluções foram mantidas sob

agitação constante a temperatura ambiente e analisadas após os tempos de contato de 1, 3, 7, 10, 15, 24 e 48 horas. Para evitar interferências no processo, sete suspensões de cada solução com zeólita foram preparadas. Durante o experimento, os frascos foram retirados do agitador, um a um, de acordo com os tempos pré-definidos.

2.7. Avaliação da seletividade e o efeito do pH na troca iônica

Esta etapa, um pouco mais complexa, consistiu em avaliar o comportamento das zeólitas quando em contato com uma solução mista dos íons metálicos. Foram adicionados mais dois íons metálicos (Co e Cd) além dos que já estavam utilizados nas etapas anteriores. A solução mista dos íons metálicos foi preparada a partir das soluções individuais dos respectivos nitratos de grau analítico. A concentração inicial e o pH foram variados para avaliar o papel destes fatores no processo de troca iônica. Todos os experimentos foram realizados em duplicata ou triplicata.

Os experimentos foram efetuados com concentração inicial dos íons metálicos de 5, 10, 15, 20 e 30 mg L⁻¹, com pH variando entre 4 e 6, com intervalo de 0,5. Durante os experimentos, realizados à temperatura ambiente, a solução com a zeólita foi agitada magneticamente por 24 horas.

2.8. Avaliação da capacidade de dessorção das amostras

A capacidade de regeneração da escolecita foi avaliada em amostras que tinham sido submetidas à troca iônica. A fase sólida da etapa anterior foi seca em estufa e 0,5 g de amostra foi colocada em contato com 100 mL de solução 2 mol L⁻¹ de NaCl, e mantida sob agitação magnética constante por 24 horas, com o objetivo de retirar os íons Pb²⁺ ligados à estrutura da zeólita, e trocá-los por íons Na⁺.

O mesmo procedimento foi efetuado com porções de zeólita contendo Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ e Cd²⁺, a partir de soluções mistas.

2.9. Avaliação do efeito da variação da razão líquido/sólido (L/S) no processo de troca iônica

Uma alíquota de 500 mL e outra de 1000 mL de uma solução contendo aproximadamente 60 mg L^{-1} dos mesmos elementos que foram utilizados nos experimentos anteriores, foram colocadas em contato com 0,5 g de zeólita condicionada na forma sódica para avaliação do efeito da razão L/S. A mistura foi agitada por 24 h e o sólido separada por decantação. A fase líquida foi analisada por AAS.

2.10. Avaliação do efeito de tamanho de partícula

Um segundo macrocristal de escolecita, de 124 g, foi triturado e moído em moinho planetário por 3 minutos. O pó foi peneirado para separar as seguintes frações granulométricas (g):

- $g > 250 \text{ } \mu\text{m}$
- $250 > g > 177 \text{ } \mu\text{m}$
- $177 > g > 149 \text{ } \mu\text{m}$
- $149 > g > 62 \text{ } \mu\text{m}$
- $g < 62 \text{ } \mu\text{m}$

Uma porção (0,5 g) de cada fração acima descrita e condicionada, foi colocada em contato com 100 mL de solução de íon metálico de concentração aproximadamente 30 mg L^{-1} , em pH 5,5 – 6 sob agitação constante por 24 h.

3. RESULTADOS

3.1. Identificação e análise química

Na amostra selecionada para realização dos experimentos, macroscopicamente pura, foi identificada apenas uma espécie de zeólita, a escolecita, conforme o difratograma de raios X da Figura 3.1, onde se encontram identificados os ângulos 2θ das reflexões mais intensas. Os picos não identificados correspondem às reflexões menos intensas. Trata-se de um aluminossilicato, da subclasse dos tectossilicatos, sistema monoclinico ou clinorrômboico, com dimensões de cela unitária (em Å) de $a=18,48$; $b=18,96$ e $c=6,54$ e ângulos de $\alpha=90^\circ$; $\beta=90^\circ$ e $\gamma=90,75^\circ$.

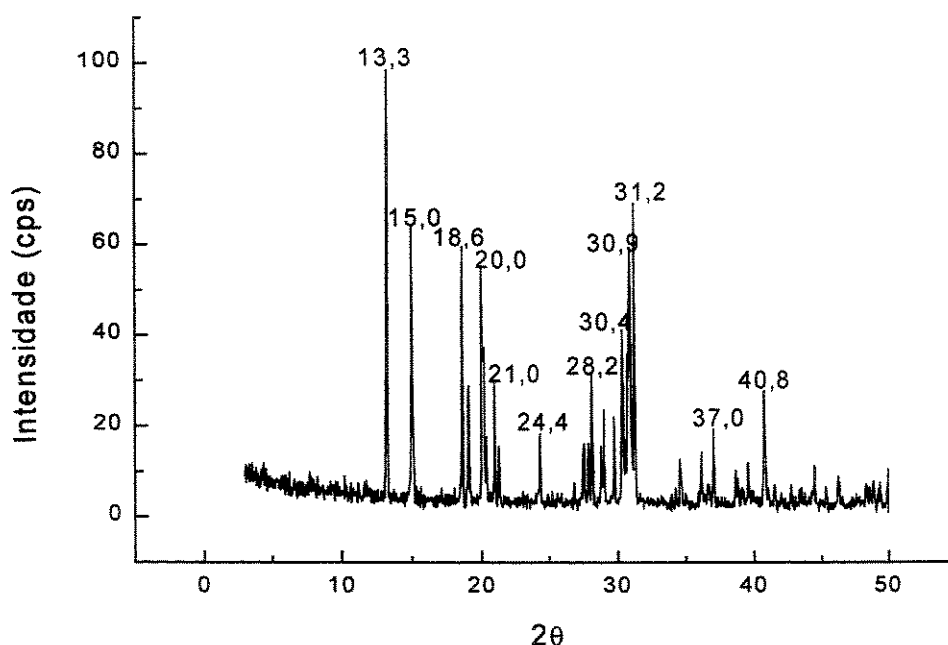


Figura 3.1 Difratograma de raios X da amostra de escolecita

Na Tabela 3.1 encontram-se listados os resultados da análise química realizada por fluorescência de raios X, com dados de elementos maiores. As análises foram realizadas em duplicata (amostras A e B). A tabela ilustra também os resultados obtidos

por Murata et al. (1987) e a concentração esperada a partir da fórmula química da esolecita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – Breck 1974).

Tabela 3.1 Resultados da determinação dos óxidos de elementos maiores em porcentagem, comparados com os dados disponíveis na literatura (Murata et al. 1987) e a concentração esperada (teórica) da esolecita

Amostra / composição	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	P.F. (%)	Total (%)
Amostra A	45,77	24,85	0,02	0,03	15,29	0,12	0,11	13,95	100,14
Amostra B	45,72	24,85	0,02	0,03	15,29	0,12	0,11	13,95	100,10
Murata et al. (1987)	45,80	24,60	0,19	0,01	14,70	0,45	0,26	14,04	100,05
Composição teórica	45,95	25,98	0,00	0,00	14,30	0,00	0,00	13,77	100,00

Os resultados obtidos nas amostras A e B são idênticos entre si. Os teores de sílica são equivalentes aos de Murata et al. (1987) e próximos dos valores esperados. Os valores de alumina da amostra estudada e o obtido na literatura são menores (cerca de 4% relativo) que o valor teórico esperado. Essas diferenças podem ser explicadas pela presença de possíveis impurezas na solução magmática a partir da qual se formaram tais zeólitas, como por exemplo o Fe^{3+} , ou outros íons que não foram determinados como o Ge, Ga e Te. A diferença de quase 7% (valor relativo) entre os valores de CaO obtidos e o esperado pode estar relacionado à presença de outros elementos, como os álcalis (K_2O e Na_2O), comuns nas soluções magmáticas formadoras desses minerais. Os resultados da Tabela 3.1, recalculados para a base seca, foram utilizados para determinar fórmula da amostra de esolecita utilizada neste trabalho.

Os cálculos realizados encontram-se na Tabela 3.2. Considerando-se todos os elementos presentes com concentração superior a 0,1% a fórmula da esolecita é $\text{Ca}_{1,08} \text{Na}_{0,01} \text{K}_{0,01} \text{Al}_{1,93} \text{Si}_{3,01} \text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Omitindo-se os elementos alcalinos, tem-se $\text{Ca}_{1,1} \text{Al}_{1,9} \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 3.2 Resultados do cálculo da fórmula química da esolecita natural, a partir dos resultados de FRX, recalculados para a base seca (Gill 1992)

	Massa molecular relativa	Resultados FRX (% BS)*	Moles de óxidos**	Moles de metal†	Moles de oxigênio††	Cátions /10 oxigênios‡
SiO ₂	60,09	52,15	0,8679	0,8679	1,7358	3,0095
Al ₂ O ₃	101,94	28,31	0,2777	0,5554	0,8331	1,9259
Fe ₂ O ₃	159,70	0,02	0,0001	0,0002	0,0003	0,0007
MgO	40,32	0,03	0,0007	0,0007	0,0007	0,0024
CaO	56,08	17,42	0,3106	0,3106	0,3106	1,0770
K ₂ O	94,20	0,13	0,0014	0,0028	0,0014	0,0097
Na ₂ O	61,98	0,12	0,0019	0,0038	0,0019	0,0132

*Base Seca

** Massa molecular relativa x resultado

† Moles de óxidos x número de átomos de metal nos respectivos óxidos

†† Moles de metal x número de átomos de oxigênio nos respectivos óxidos

‡ Moles de metal x 10 / Σ moles de oxigênio

Na Tabela 3.3 são apresentados os resultados da determinação dos elementos traços, determinados por FRX. Observa-se que as concentrações são bastante baixas, próximas ou inferiores aos limites de detecção do método empregado.

Tabela 3.3 Resultados da determinação de elementos traço por FRX, em pastilha prensada. Todos valores em $\mu\text{g g}^{-1}$

Ba	Cr	Cu	Nb	Pb	Rb	Sr	Th	V	Y	Zn	Zr
<5	<2	1,2	1,2	<2	2,1	7,7	<2	<3	<1	3,1	1,7

Para efeito de visualização, na Figura 3.2 há uma representação da estrutura da cela unitária da esolecita e com os íons cálcio nas cavidades formadas pelo arranjo tridimensional dos tetraedros de Si-O (Al-O). O desenho foi feito a partir de coordenadas atômicas de dados estruturais (Stuckenschmidt *et al.* 1997; Falth & Hansen 1979), com o software Diamond, versão 2.1 (Crystal Impact – Alemanha). Por uma limitação do software, a representação dos íons na figura não está com as mesmas dimensões da legenda, e nesta OH corresponde a H₂O.

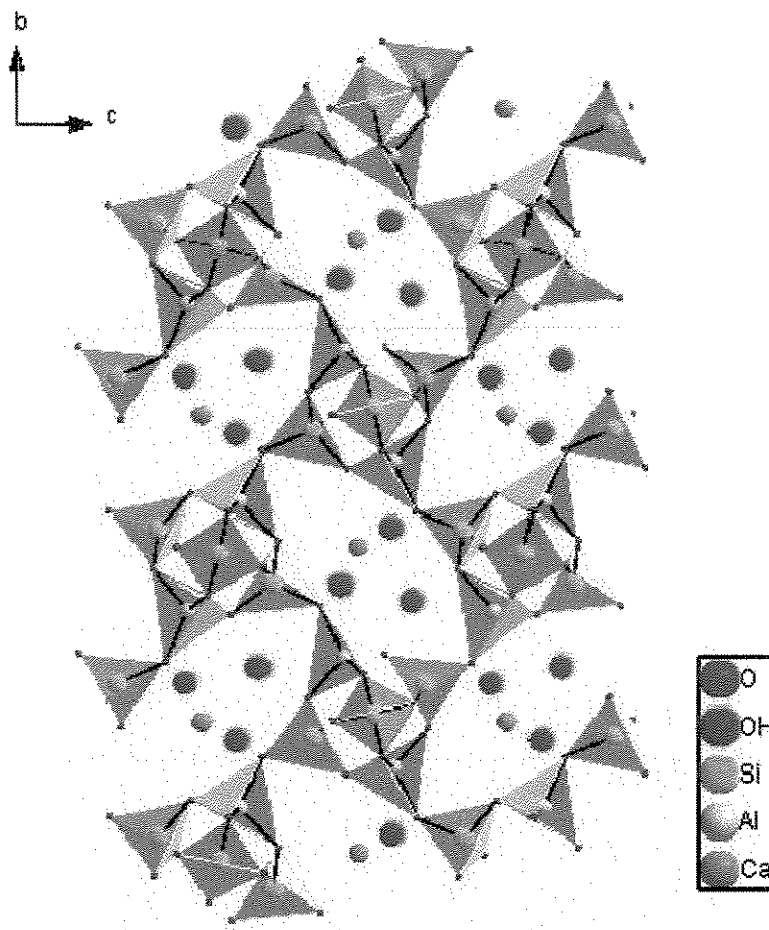


Figura 3.2 Disposição atômica da estrutura cristalina da esolecita

3.2. Determinação da capacidade de troca iônica prática (CEC_p)

A esolecita empregada nesse estudo mostrou baixa capacidade de troca iônica prática, da ordem de $0,04 \text{ meq g}^{-1}$ de amostra. Este valor, obtido por troca com íons NH_4^+ , ficou muito abaixo da CEC teórica desta espécie de zeólita, que é em torno de 5 meq g^{-1} (Mumpton 1999).

3.3. Experimentos de troca iônica com soluções monoelementares

Os resultados obtidos nos experimentos de retenção dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} pela esolecita, a partir suas soluções monoelementares, são

apresentados conjuntamente Tabela 3.4 e na Figura 3.3. A mistura foi deixada em agitação constante por 24 horas à temperatura ambiente. A faixa de pH utilizada foi de 4,0 a 6,0. Nas condições do experimento ficou constatado que o Pb^{2+} é íon que apresenta maior retenção, seguido respectivamente pelos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} , em termos de massa. É notável também que, nas condições do experimento, a quantidade de chumbo retida sofre pouca influência do pH, ao contrário dos demais metais, cuja retenção aumenta com a elevação do pH. A influência do pH no processo de troca iônica será posteriormente discutida.

Em todos os experimentos foi usado o intervalo de pH entre 4,0 e 6,0. Essa faixa de pH foi utilizada porque em pH muito baixo ($\text{pH} < 3$) ocorre a destruição gradativa da estrutura da zeólita e a perda das cargas residuais negativas essenciais ao processo de troca iônica. O alumínio é o primeiro íon a se solubilizar, deixando a estrutura rica em sílica (Ragnarsdóttir 1993).

Em pH elevado ($> 9,0$) não são observadas alterações estruturais, havendo somente a adsorção de íons OH^- pelos sítios de Lewis formados (Ragnarsdóttir 1993; Dyer 1995), e a imobilização dos íons metálicos ocorre por precipitação química (Förstner & Wittmann 1983).

Tabela 3.4 Quantidade retida de cada cátion metálico a partir de soluções monoelementares (mg g^{-1}), para os valores de pH indicados. Concentração inicial de aproximadamente $6,5 \text{ mg L}^{-1}$ (r=duplicata)

pH	Pb	Cu	Zn	Ni
4,0	--	0,54	0,41	--
4,0r	--	0,55	0,45	--
4,5	1,19	0,78	0,52	0,09
4,5r	1,19	0,63	0,54	0,09
5,0	1,30	0,94	0,81	0,12
5,0r	1,30	0,92	0,82	0,14
5,5	1,30	1,00	0,91	0,29
5,5r	1,30	1,09	0,90	0,28
6,0	1,30	1,10	1,01	0,56
6,0r	1,30	1,02	0,98	0,55

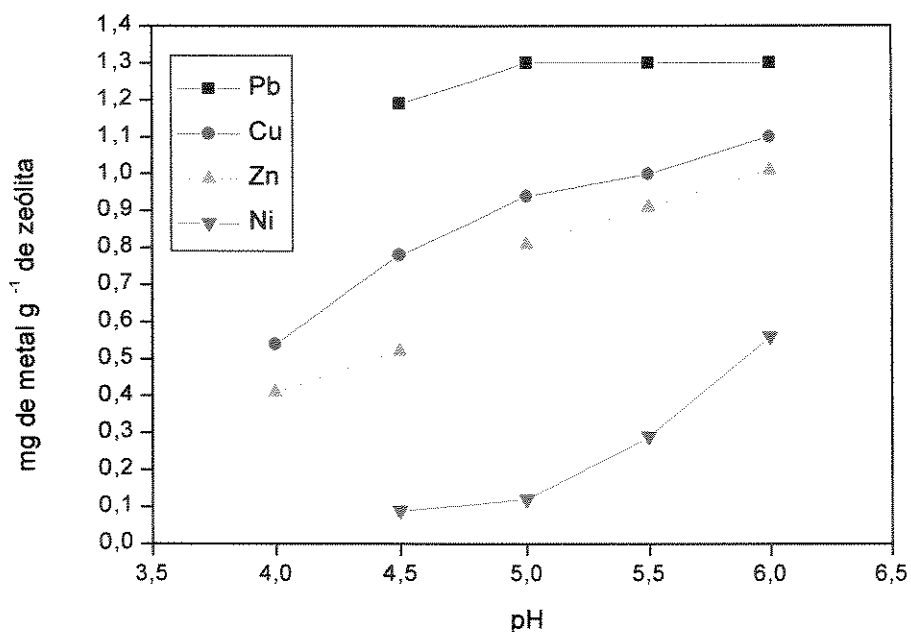


Figura 3.3 Quantidade de cátion metálico retida pela escolecita em função do pH, nos experimentos realizados com soluções monoelementares ($C_i \approx 6,5 \text{ mg L}^{-1}$)

3.4. Avaliação da cinética de reação de troca iônica

Na Tabela 3.5 e Figura 3.4 são apresentados os valores de retenção Pb^{2+} e de Cu^{2+} pela escolecita, em função do tempo de contato. Os experimentos foram realizados em soluções monoelementares, com concentração inicial de aproximadamente 10 mg L^{-1} e pH 5,5.

Esta etapa foi efetuada após os experimentos com soluções monoelementares, porque era necessário saber o comportamento da escolecita na troca iônica com esses íons, isto é, conhecer a afinidade íon-escolecita e as quantidades retidas de metal.

Os cátions Pb^{2+} e Cu^{2+} foram escolhidos para essa avaliação por terem sido os que apresentaram maiores valores de retenção na etapa anterior.

Tabela 3.5 Quantidade de Pb^{2+} e de Cu^{2+} retidos pela escolecita, em pH 5,5, em função do tempo de contato ($C_i \approx 10 \text{ mg L}^{-1}$)

Tempo (h)	1	3	7	10	15	24	48
	mg g^{-1}						
Pb	0,96	1,56	1,70	1,82	1,96	2,00	2,00
Cu	1,15	1,20	1,43	1,54	1,76	1,88	1,88

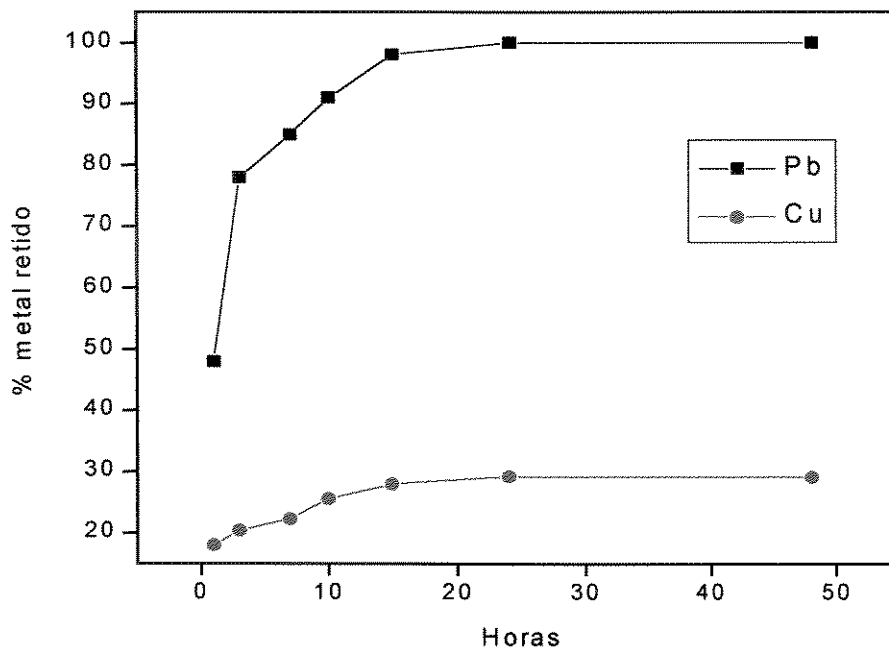


Figura 3.4 Porcentagem de Pb^{2+} e Cu^{2+} retida em função do tempo de contato (pH= 5,5 e $C_i \approx 10 \text{ mg L}^{-1}$)

A cinética de troca iônica em zeólitas é controlada, principalmente, pela difusão dos íons pelas cavidades da estrutura cristalina do mineral. Este fator, por sua vez, depende do tamanho de poro da espécie estudada e do tamanho do cátion que participa da reação. Estes fatores também determinam o efeito de peneira molecular, já que cátions e moléculas maiores que o diâmetro de poro da zeólita não entram na estrutura. O cátion cujo raio iônico é inferior ao diâmetro do poro, terá maior velocidade de difusão no interior da estrutura. Isto não acontece com cátions que têm o raio iônico próximo ou igual ao diâmetro de poro da zeólita, que tem a cinética retardada, uma vez que o cátion passa a “raspar” nas paredes dos canais (Breck 1974).

A dimensão dos poros da esolecita é $2,6 \times 3,9 \text{ \AA}$ (Breck 1974), enquanto os raios dos cátions utilizados nos experimentos encontram-se na Tabela 3.6. De acordo com estes dados, a cinética de troca iônica não influenciaria o comportamento dos diferentes íons, pois as aberturas são suficientemente grandes para permitir a difusão de todos eles no seu interior.

Tabela 3.6 Raios dos íons hidratados dos metais utilizados nos experimentos de troca iônica (Burgess 1978)

Íon	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺
Raio iônico (Å)	1,47	1,38	1,31	1,21	1,26	1,48

Outro fator importante na cinética de reação é a temperatura do meio em que está ocorrendo a reação. O coeficiente de difusão dos íons na estrutura da zeólita varia com a temperatura, de acordo com a equação (3.1) de Arrhenius (Breck 1974):

$$D^i = D_0^{(-E/RT)} \quad (3.1)$$

onde D^i é o coeficiente de difusão, D_0 é a constante de Arrhenius (também conhecida como fator de frequência) que é empírica e calculada a partir das constantes de Plank e Boltzmann e da temperatura, E é a energia de ativação, R é a constante de gás ideal ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura Kelvin. O valor de D^i , nas zeólitas, varia entre 10^{-8} e $10^{-13} \text{ cm seg}^{-1}$ (Breck 1974). O acréscimo de temperatura, que também influi na entropia, aumenta o valor do coeficiente de difusão, aumentando a cinética do processo de troca iônica.

Outros autores avaliaram a cinética de troca iônica de cátions metálicos com as zeólitas clinoptilolita e chabazita (Ouki & Kavannagh 1999). Estes autores também constataram que 24 h são suficientes para que a interação alcance o equilíbrio, apesar de que para a clinoptilolita, 90% dos cátions presentes em solução aquosa são retidos nos primeiros 15 min de agitação. Para a chabazita, em apenas cinco minutos, 90% dos íons são retidos. Em outros estudos semelhantes, também foi utilizado o tempo de

agitação 24 h (Valcke *et al.* 1997; García-Sánchez *et al.* 1999 e Zamzow & Murphy 1992).

3.5. Avaliação da seletividade e o efeito do pH na troca iônica

Os resultados obtidos nos experimentos efetuados com soluções mistas são apresentados nas Tabelas 3.7 a 3.11 e Figuras 3.5 a 3.9 e, em ordem crescente de concentração inicial. Observa-se que a retenção de Pb^{2+} na faixa de pH estudado é completa para concentrações iniciais inferiores a 30 mg L^{-1} . Para Cu^{2+} e Zn^{2+} , há influência significativa do pH e para os demais íons, observou-se baixa retenção e pouca influência do pH.

Na Tabela 3.7 e na Figura 3.5 são apresentados os resultados de retenção dos íons metálicos para $C_i \approx 5 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabela 3.7 Valores de retenção (mg g^{-1}) dos íons metálicos, a partir das suas soluções mistas com concentração inicial de aproximadamente $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ e duplicatas, de acordo com o pH

pH	Pb	Cu	Zn	Ni
4,0	0,98	0,28	0,08	0,02
4,0r	0,98	0,28	0,04	0,02
4,5	1,00	0,38	0,10	0,03
4,5r	1,00	0,38	0,14	0,03
5,0	1,00	0,52	0,14	0,03
5,0r	1,00	0,52	0,15	0,03
5,5	1,00	0,58	0,17	0,05
5,5r	1,00	0,59	0,17	0,05
6,0	1,00	0,65	0,19	0,05
6,0r	1,00	0,65	0,21	0,04

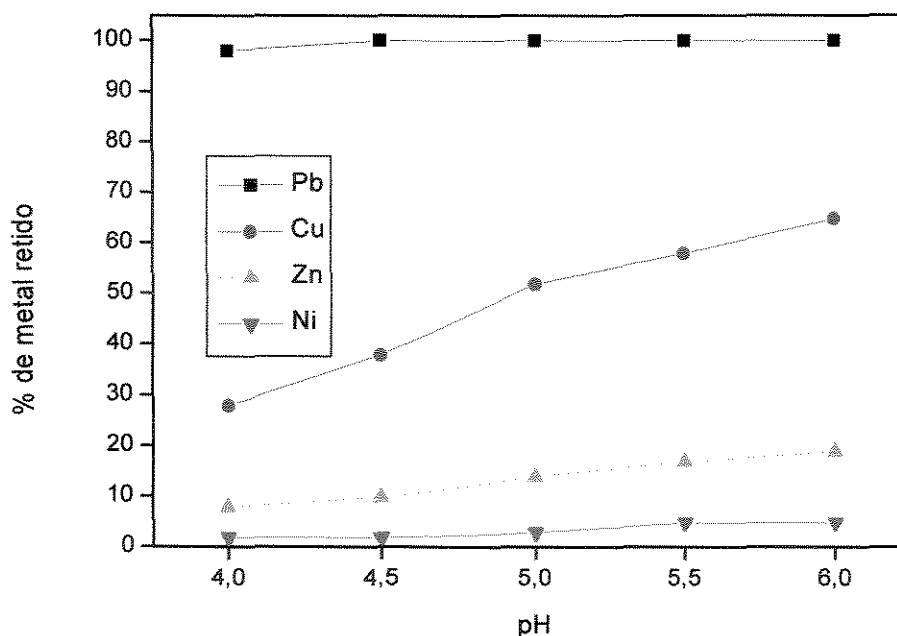


Figura 3.5 Quantidade retida de cada cátion metálico *versus* pH, $C_i = 5 \text{ mg L}^{-1}$

Na Tabela 3.8 e Figura 3.6 são apresentados os resultados obtidos com experimento semelhante, mas com concentração inicial $C_i \approx 10 \text{ mg L}^{-1}$. Com os resultados obtidos, nota-se a afinidade da escolécita pelo Pb^{2+} , que não sofre influência do pH. O contrário ocorre na retenção do Cu^{2+} . Observa-se também a baixa retenção dos íons Zn^{2+} e Ni^{2+} .

Tabela 3.8 Valores de retenção (mg g^{-1}) para concentração inicial de aproximadamente $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ e duplicatas, de acordo com o pH

pH	Pb	Cu	Zn	Ni
4,0	1,96	0,97	0,02	0,02
4,0r	1,96	0,97	0,02	0,02
4,5	2,00	1,52	0,12	0,04
4,5r	2,00	1,53	0,11	0,04
5,0	2,00	1,58	0,26	0,05
5,0r	2,00	1,59	0,26	0,05
5,5	2,00	1,92	0,27	0,08
5,5r	2,00	1,93	0,28	0,08
6,0	2,00	1,92	0,39	0,14
6,0r	2,00	1,92	0,39	0,13

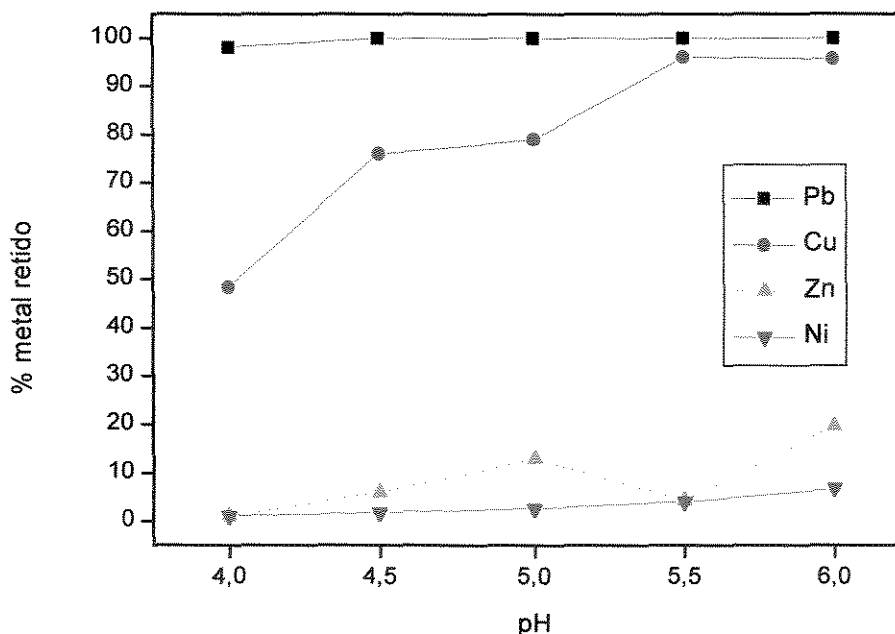


Figura 3.6 Quantidade retida de cada cátion metálico *versus* pH, $C_i = 10 \text{ mg L}^{-1}$

Os experimentos com concentração inicial de $C_i \approx 15 \text{ mg L}^{-1}$, cujos resultados encontram-se na Tabela 3.9 e na Figura 3.7, foram realizados com a inclusão de mais dois íons metálicos, o Cd^{2+} e o Co^{2+} às soluções iniciais. Novamente, observa-se a forte influência do pH na retenção do íon Cu^{2+} e também na do íon Zn^{2+} .

Tabela 3.9 Valores de retenção (mg g^{-1}) para concentração inicial de aproximadamente 15 mg L^{-1} e duplicatas, de acordo com o pH

pH	Pb	Cu	Zn	Ni	Co	Cd
4,0	2,96	1,22	0,10	0,20	0,07	0,04
4,0r	2,96	1,21	0,10	0,20	0,07	0,04
4,5	3,00	2,10	0,22	0,20	0,07	0,06
4,5r	3,00	2,10	0,23	0,20	0,07	0,06
5,0	3,00	2,84	1,02	0,26	0,19	0,08
5,0r	3,00	2,84	1,01	0,26	0,19	0,07
5,5	3,00	2,85	1,03	0,32	0,22	0,17
5,5r	3,00	2,85	1,03	0,33	0,21	0,17
6,0	3,00	2,95	2,33	0,33	0,23	0,18
6,0r	3,00	2,94	2,10	0,33	0,23	0,18

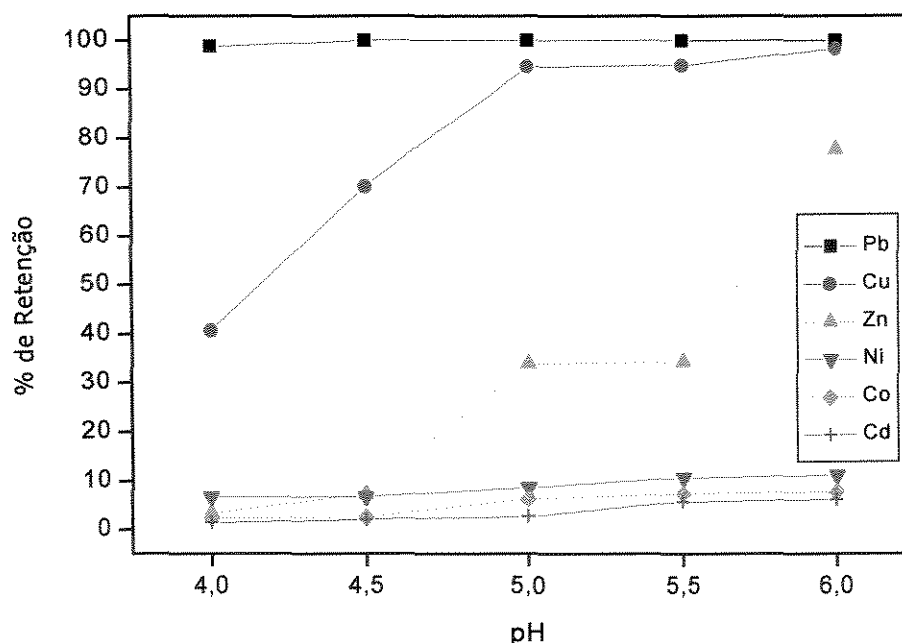


Figura 3.7 Quantidade retida de cada cátion metálico *versus* pH, $C_i = 15 \text{ mg L}^{-1}$

Na Tabela 3.10 e Figura 3.8, encontram-se os resultados dos experimentos realizados para a concentração inicial $C_i \approx 20 \text{ mg L}^{-1}$. As quantidades retidas dos íons Co^{2+} e Cd^{2+} , nos dois experimentos em que eles foram incluídos nas soluções mistas, são sempre as mais baixas, comparados com os demais íons.

Tabela 3.10 Valores de retenção (mg g^{-1}) para concentração inicial de aproximadamente 20 mg L^{-1} e duplicatas, de acordo com o pH

pH	Pb	Cu	Zn	Ni	Co	Cd
4,0	3,88	1,48	0,12	0,04	0,04	0,03
4,0r	3,88	1,48	0,12	0,04	0,04	--
4,5	4,00	2,32	0,32	0,07	0,06	0,04
4,5r	4,00	2,27	0,32	0,07	0,06	--
5,0	4,00	2,88	0,60	0,10	0,06	0,04
5,0r	4,00	2,88	0,59	0,10	0,06	--
5,5	4,00	3,12	0,88	0,16	0,08	0,04
5,5r	4,00	3,11	0,89	0,17	0,08	--
6,0	4,00	3,24	1,00	0,27	0,08	0,06
6,0r	4,00	3,22	1,00	0,27	0,08	--

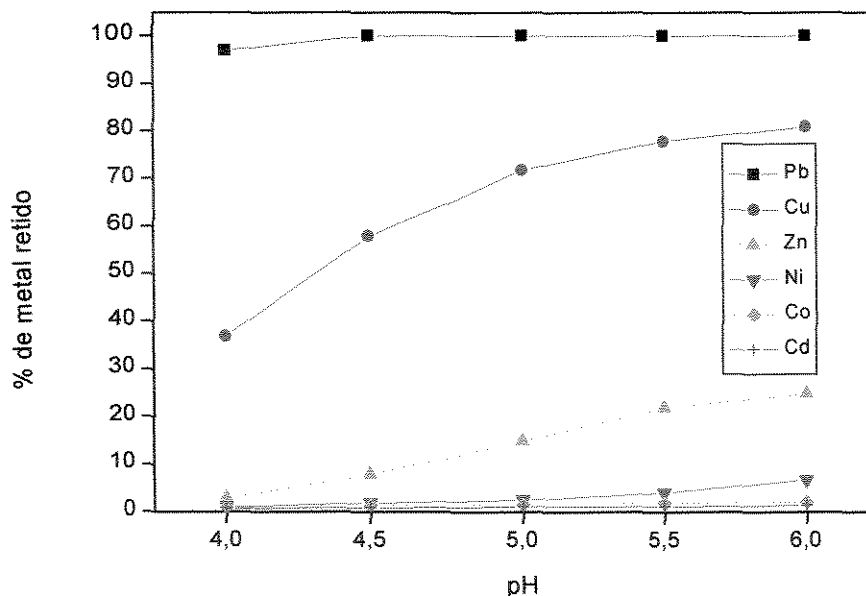


Figura 3.8 Quantidade retida de cada cátion metálico *versus* pH, $C_i \approx 20 \text{ mg L}^{-1}$

A quantidade retida de alguns íons mostrou-se bastante dependente também da concentração inicial da solução. Pode-se observar uma diminuição na quantidade retida, em massa, do íon Zn^{2+} , para concentrações iniciais mais altas. Na faixa de concentração de 10 a 15 mg L^{-1} , observa-se a maior afinidade da escolecita por esses íons, e uma gradativa diminuição nos experimentos com concentrações mais altas. Este efeito também é observado em outras espécies de zeólita (Ouki & Kavannagh 1999), havendo uma faixa ótima de operação em termos da concentração inicial e pH, na qual há maior retenção relativa de alguns íons. No caso da escolecita, essa faixa ótima para o íon Zn^{2+} está situada entre a C_i 15 – 20 mg L^{-1} e pH entre 5,0 e 6,0.

Na Tabela 3.11 e na Figura 3.9, encontram-se os resultados dos experimentos realizados com concentração inicial $C_i \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$. De acordo com os resultados obtidos nas etapas anteriores, optou-se por diminuir a faixa de pH do experimento (5,0 – 6,0), uma vez que a retenção em pH mais ácido mostrou-se baixa para os íons utilizados nos experimentos, exceto o Pb^{2+} . Também foram excluídos os íons Co^{2+} e

Cd^{2+} , por apresentarem baixos valores de retenção nos dois experimentos onde eles foram incluídos.

Tabela 3.11 Valores de retenção (mg g^{-1}) para concentração inicial de 30 mg L^{-1} e duplicatas, de acordo com o pH

pH	Pb	Cu	Zn	Ni
5,0r	5,40	3,72	1,26	0,79
5,0r	5,40	3,82	1,25	0,79
5,5	5,48	3,88	1,62	0,88
5,5r	5,48	3,87	1,65	0,86
6,0	5,75	4,14	1,84	0,90
6,0r	5,75	4,14	1,85	0,90

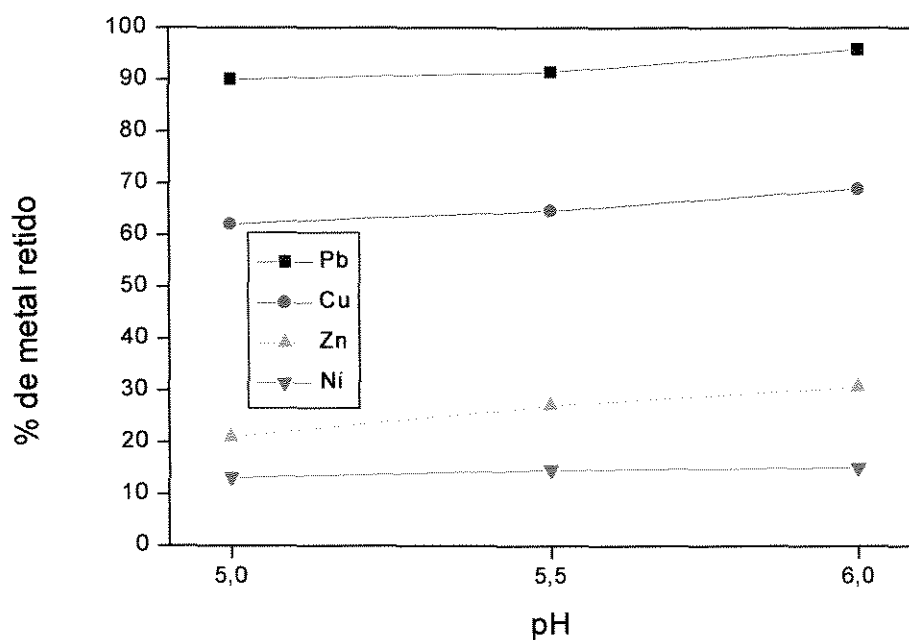


Figura 3.9 Quantidade de metal adsorvido *versus* pH, $C_i \approx 30 \text{ mg L}^{-1}$

3.6. Avaliação da capacidade de dessorção da esolecita

A regeneração é uma característica fundamental dos trocadores iônicos, pois possibilita a sua reutilização. Colocando-se a zeólita com os metais pesados em contato com uma solução contendo o íon utilizado no seu condicionamento (Na^+), os primeiros podem ser retirados e reutilizá-la posteriormente.

Os resultados de regeneração da amostra estão apresentados nas Figuras 3.10 e 3.11. Observaram-se resultados consideráveis de regeneração das amostras quando para o íon Pb^{2+} (Figura 3.10), os quais são independentes do pH.

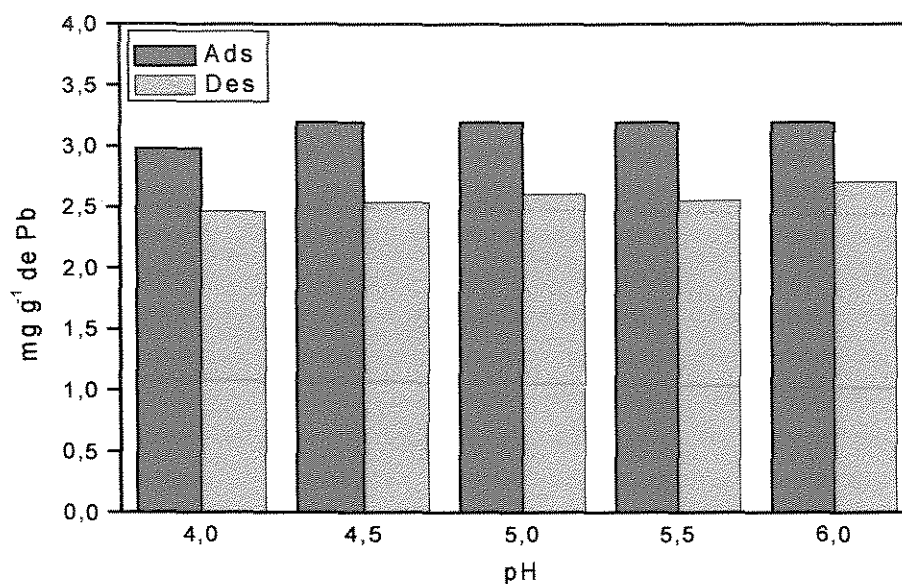


Figura 3.10 Quantidade de Pb^{2+} recuperado *versus* pH

Para todos os valores de pH em que os experimentos foram realizados, foi possível remover da zeólita praticamente 85% do chumbo que ela havia retido. No caso do cobre, a remoção não se mostrou equivalente ao chumbo, apresentando valores em torno de 45% do metal retido, como mostra a Figura 3.11

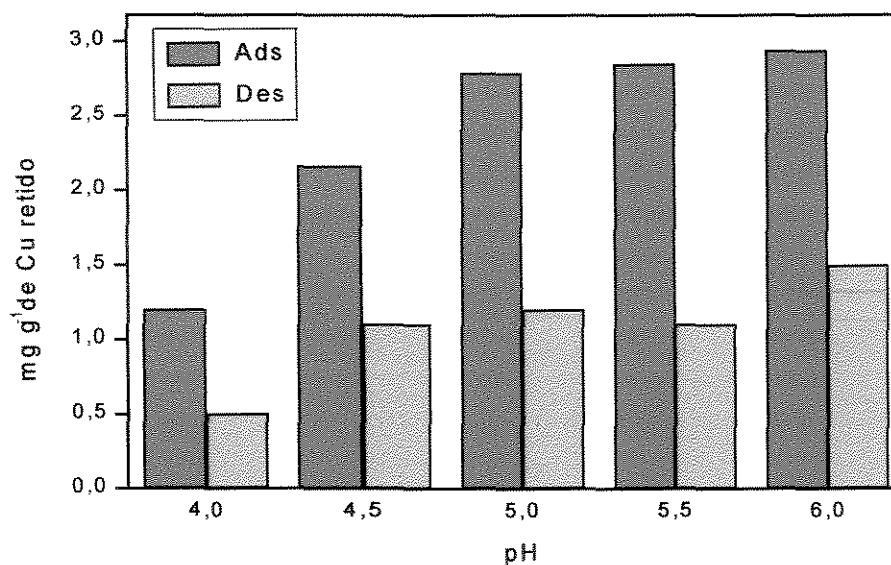


Figura 3.11 Quantidade de Cu^{2+} recuperado *versus* pH

A regeneração da esolecita em relação aos demais íons (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Cd^{2+}) resultou em valores inferiores aos limites de detecção da técnica de AAS, os quais são, em mg L^{-1} , para o zinco = 0,8, cobalto = 2,0, níquel = 3,0 e cádmio = 0,8 (Potts 1993).

3.7. Avaliação do efeito da razão sólido/líquido no processo de troca iônica.

Os experimentos até aqui descritos foram realizados com 0,5 g de zeólita e 100 mL de solução (razão sólido líquido L/S, 200). Os resultados dos experimentos realizados com soluções mistas, pH 5,5 e volume inicial de 500 e 1000 mL, isto é, razão líquido/sólido 1000 e 2000, encontram-se na Tabela 3.12. Estes resultados são apresentados graficamente na Figura 3.12, e para efeito de comparação são incluídos pontos que representam a retenção nos experimentos anteriores. Observou-se um aumento substancial na quantidade retida dos cátions metálicos quando a razão líquido/sólido foi alterada de 200 para 1000, mas deste valor para a seguinte (2000), houve um aumento pequeno.

Tabela 3.12 Valores máximos de retenção (mg g^{-1}), concentração e razão sólido-líquido, onde C_i =concentração inicial (mg L^{-1}), L/S =razão líquido/sólido (mg L^{-1}) e a retenção é dada em mg g^{-1} de escolecita

	Pb	Cu	Zn	Ni	Co
C_i	28	28	29	29	29
L/S	200	200	200	200	200
Retenção	5,8	4,2	1,9	0,9	--
C_i	58	63	62	61	63
L/S	1000	1000	1000	1000	1000
Retenção	10,7	7,0	4,2	2,1	2,0
C_i	60	62	61	60	63
L/S	2000	2000	2000	2000	2000
Retenção	11,7	8,2	6,2	2,6	2,4

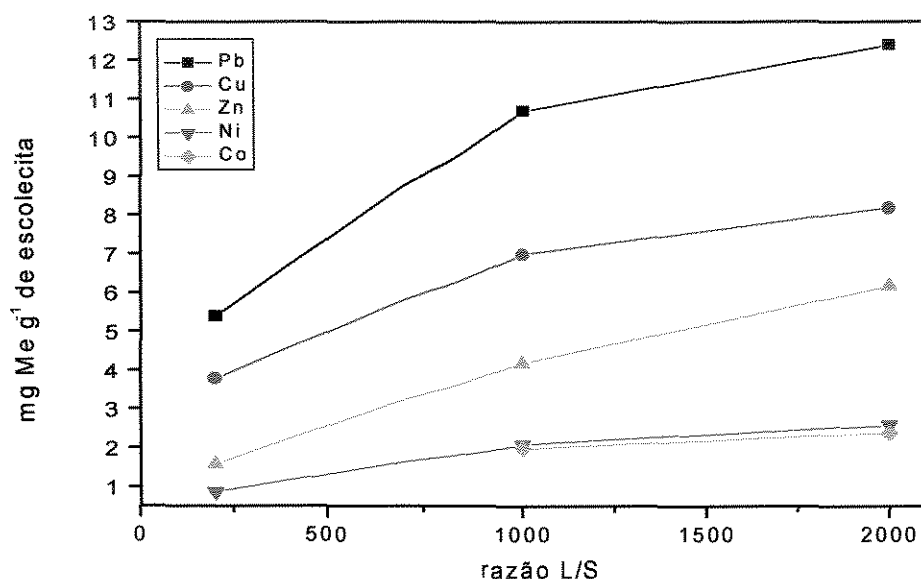


Figura 3.12 Quantidade de metal retido versus a razão líquido-sólido

3.8. Avaliação do efeito de tamanho de partícula

Os resultados da avaliação do efeito do tamanho das partículas de escolecita nas quantidades retidas dos cátions, efetuada em porções separadas de diferente granulometria do mineral, encontram-se na Figura 3.13. Na granulometria menor que $62 \mu\text{m}$, a quantidade retida de Pb^{2+} é ligeiramente maior que nas demais frações granulométricas, enquanto para Cu^{2+} e Zn^{2+} um pequeno aumento de retenção é

observado na fração com granulometria $<250\ \mu\text{m}$, em relação à mais grosseira. Os resultados das demais frações e íons apresentam pouca diferença entre si.

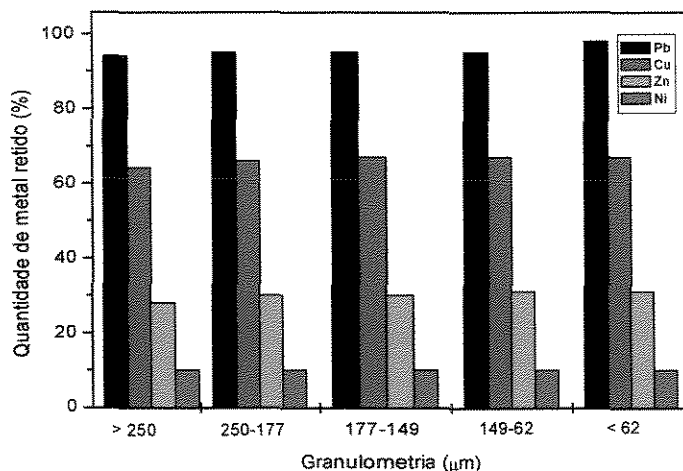


Figura 3.13 Quantidade de metal retido *versus* granulometria

Os resultados demonstram que a superfície externa da escolecita tem um papel insignificante na adsorção dos cátions e que os canais internos são responsáveis pela retenção observada. Outros autores encontraram um aumento significativo na retenção quando o tamanho das partículas é diminuído. Um exemplo é a phillipsita, que retém 180% mais Ni, quando as partículas tem tamanho entre $45\text{-}90\ \mu\text{m}$ em relação a partículas com $355\text{-}710\ \mu\text{m}$, enquanto para o chumbo as quantidades retidas aumentam somente em 25% (Ali & El-Bishtawi 1997), na fração com menor granulometria.

4. Discussão

O efeito do pH na retenção dos cátions pela esolecita pode ser interpretado em função da protonação dos sítios ativos da superfície da zeólita (Stumm 1997). No intervalo de pH entre 4 e 6, utilizado nos experimentos, íons H^+ em solução reagem com as cargas negativas da superfície do mineral, formando grupos silanol e aluminol, conforme exemplificado pela reação abaixo (4.1):



Em meio básico, ocorre a desprotonação dos sítios ativos, pela reação entre os grupos OH^- e os prótons da superfície mineral, com liberação de água e formação de uma carga negativa residual (4.2):



Em pH neutro, ou próximo da neutralidade, a protonação e a desprotonação ocorrem simultaneamente (Stumm 1997).

Na faixa de pH dos experimentos, a superfície da esolecita possui potencial superficial negativo, inferido a partir do valor do potencial zeta (Vochten *et al.* 1990). A reação dos cátions metálicos com os sítios superficiais pode ser descrita pela formação de complexos superficiais, representados pela reação (4.3):



Este tipo de reação tem associada uma constante de complexação superficial que depende da especiação dos cátions metálicos, a qual é função do pH e das demais espécies presentes em solução, isto é, o tipo e concentração dos demais ânions e cátions. Em meio aquoso, as principais espécies consideradas são as formadas a partir das reações de hidrólise dos cátions metálicos, conforme a reação a seguir (4.4):



Os cátions metálicos utilizados nos experimentos de troca iônica com a escolecita possuem as constantes de hidrólise mencionadas na Tabela 4.1. Os valores indicados implicam que o chumbo será o primeiro íon a hidrolizar, seguido do Cu, Ni, Zn, Co e Cd. A faixa de pH utilizada nos experimentos não favoreceu a hidrólise dos cátions com constante de hidrólise maior que 8.

Tabela 4.1 Constantes de hidrólise do íons utilizados nos experimentos de troca iônica

Reação	Log β_1
$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{PbOH}^+ + \text{H}^+$	- 7,7*
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$	- 8,0*
$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$	- 8,9*
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NiOH}^+ + \text{H}^+$	- 8,3**
$\text{Co}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CoOH}^+ + \text{H}^+$	- 9,6**
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CdOH}^+ + \text{H}^+$	- 10,0*

* Lumsdon & Evans 1997

** Burgess 1978

Acredita-se que os íons hidrolisados são as espécies adsorvidas nas superfícies dos óxidos e isto explicaria a dependência em relação ao pH da adsorção (Stumm 1992).

Os valores das constantes de complexação de alguns dos cátions decrescem na ordem $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ (Lumsdon & Evans 1997), a qual é semelhante à ordem de seletividade $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} \gg \text{Ni} > \text{Co} \gg \text{Cd}$ obtida nos experimentos de troca iônica.

Comparando-se as ordens de seletividade de outras zeólitas com os resultados obtidos, observa-se que o Pb^{2+} é o íon com maior afinidade para a troca iônica na maioria das espécies, em termos de massa. Atribuímos isto à possibilidade do Pb^{2+} perder uma ou duas de suas moléculas de água de hidratação e formar um complexo de esfera interna, que se caracteriza pela interação eletrônica direta entre o íon e a superfície do mineral, conforme mostra a Figura 4.1 (Stumm 1997; Brown *et al.* 1995; Chisholm-Brause *et al.* 1990). Na ilustração, a interação do íon Pb^{2+} com a superfície do mineral é monodentada, isto é, o íon perde uma de suas águas de hidratação e se liga a apenas um sítio ativo da superfície (que corresponderia ao grupo OH do complexo

$[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3 \text{OH}]^+$. O tipo de ligação superficial varia com a natureza do íon adsorvido (Chisholm-Brause *et al.* 1990).

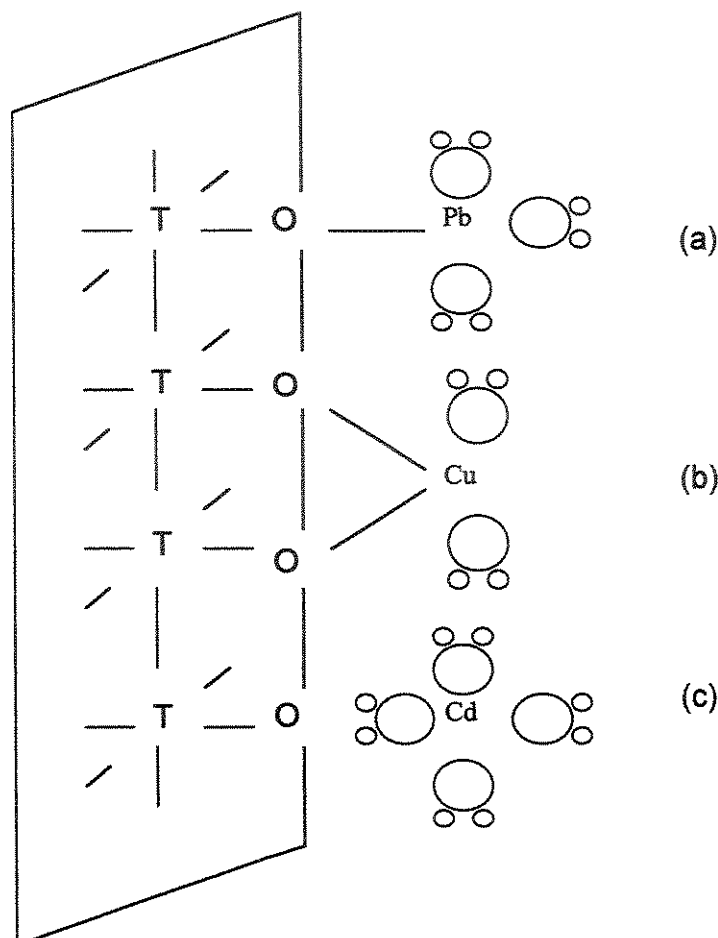


Figura 4.1 Representação dos complexos formados na interface sólido-líquido, onde T é o átomo de silício ou alumínio. (a) Complexo de esfera interna monodentado; (b) Complexo de esfera interna bidentado (as duas moléculas de água adicionais do plano equatorial não estão representadas) e (c) Complexo de esfera externa (adaptado de Stumm 1997). A representação encontra-se fora de escala

Assim como o Pb^{2+} , o Cu^{2+} também forma complexos de esfera interna com a superfície da zeólita. Este íon, quando hidratado, forma um octaedro distorcido com quatro ligações curtas com as moléculas de água em seu eixo equatorial e duas ligações longas em seu eixo axial. A interação do íon Cu^{2+} com a superfície do mineral é bidentada, ou seja, o Cu^{2+} se liga a dois sítios ativos da superfície (Cheah *et al.* 2000).

Para os íons Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} foram observados baixos valores de retenção, salvo o caso do íon Zn^{2+} quando em concentração inicial na faixa de 10 a 15 mg L^{-1} , para as quais, as quantidades retidas tiveram aumentos significativos em função do aumento do pH. Tal comportamento pode estar relacionado com as suas constantes de hidrólise e o tipo de interação com a superfície. O valor da primeira constante de hidrólise do Zn^{2+} permite supor que a interação com a superfície é mais favorável em valores de pH mais elevados (Benyahya & Garnier 1999).

Os demais íons possuem constantes de hidrólise que não favorecem suas reações com a superfície na faixa de pH utilizada nos experimentos, apesar dos valores da Tabela 4.1 de Zn e Ni indicarem o oposto. Os valores das constantes de hidrólise podem diferir entre dependendo do autor (Stumm 1997; Criscenti & Sverjensky 1999). Por este motivo, pode-se supor que a interação se dá pela formação de complexos de esfera externa conforme ilustrado na Figura 3.12 (Iowa & Trutia 2000; Benyahya & Garnier 1999). A presença de um complexo de esfera externa está diretamente ligada à constante de hidrólise dos íons metálicos envolvidos na reação, já que o fator de controle dessa reação é a perda de água do íon (Fillela *et al.* 1997).

Com os resultados obtidos nesta etapa, conclui-se que a sequência de seletividade da escolécita na troca iônica dos cátions avaliados é $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} \gg \text{Ni} > \text{Co} \gg \text{Cd}$, sequência baseada nos valores absolutos de retenção, em massa.

Outra sequência de seletividade é obtida se os valores de retenção forem transformados em miliequivalentes por grama de zeólita (meq g^{-1}), obtida pela razão entre a massa atômica relativa e a carga do cátion e permite avaliar a quantidade de íons que efetivamente se ligam à estrutura do mineral. Como exemplo, podemos citar as quantidades de íons retidos em massa (mg g^{-1}), e compará-los com a quantidade em meq g^{-1} , do experimento onde a $C_i \approx 15 \text{ mg L}^{-1}$, em pH 6 como mostra a Tabela 4.2.

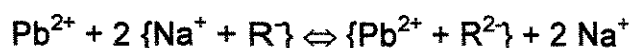
Tabela 4.2 Comparação entre os resultados de retenção em massa e em miliequivalentes ($C_i \approx 15 \text{ mg L}^{-1}$, pH 6)

Ion	Retenção	
	mg g ⁻¹	meq g ⁻¹
Chumbo	3,00	0,03
Cobre	2,94	0,09
Zinco	2,10	0,06
Níquel	0,33	0,01
Cobalto	0,23	0,007
Cádmio	0,18	0,003

Portanto considerando-se os valores de retenção em termos de meq g⁻¹, a seqüência de seletividade muda, isto é, o Cu²⁺ mostra maior afinidade pela escolecita, seguido do íons Zn²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ e Cd²⁺.

As quantidades retidas em miliequivalentes são da mesma ordem de grandeza do valor da capacidade de troca iônica prática CEC_p da escolecita, de 0,04 meq g⁻¹ obtida para o íon NH₄⁺. A CEC_p depende da afinidade de cada íon com os trocadores, que tendem a ser mais seletivos em relação a espécies bivalentes que às monovalentes (Stumm 1992).

A seletividade específica de uma zeólita está também ligada à diluição da solução em que esta se encontra e a razão líquido/sólido da mistura. Isso pode ser explicado seguindo a reação de equilíbrio abaixo:



onde R é o trocador iônico (zeólita).

A preferência pelo íon em solução, no caso acima o chumbo, será muito maior em soluções diluídas, uma vez que o equilíbrio será deslocado para o produto. A teoria de dupla-camada atesta qualitativamente que a afinidade do trocador iônico (argilas, humus, resinas e zeólitas) para cátions bivalentes é maior em relação aos íons monovalentes, e que a seletividade para íons de maior valência eletrônica diminui com o aumento da força iônica da solução, uma vez que o potencial elétrico da superfície do mineral que é proporcional à força iônica. Mas, de acordo com a teoria de Gouy, não

deveria haver seletividade iônica do trocador entre espécies diferentes com cargas iguais (Stumm 1992).

Avaliando-se as informações coletadas na literatura e os valores de retenção e regeneração (discutidos abaixo) obtidos nesse trabalho, supõe-se que ocorre uma combinação de reações no interior dos canais da esolecita. Estritamente, uma reação de troca iônica, se daria exclusivamente por atração eletrostática (força de Coulomb), o que implicaria na formação de um complexo de esfera externa, o que interpretamos, tenha ocorrido para os íons Zn, Ni, Co e Cd. No caso do Pb e Cu além da atração eletrostática, tem-se a interação direta com os sítios superficiais da esolecita, com a formação de complexos de esfera interna mono e bidentado, respectivamente.

Com a avaliação dos resultados, podemos concluir que a esolecita retém quantidades apreciáveis de íons em soluções com alta concentração inicial (60 mg L^{-1}), porém, se comparados às porcentagens, observa-se a baixa capacidade relativa de remoção (aproximadamente 10%). O contrário ocorre em soluções de baixa concentração inicial ($5 - 15 \text{ mg L}^{-1}$) onde a remoção é completa.

4.1. Capacidade de regeneração da esolecita

As quantidades removidas do íon Pb^{2+} são maiores que as do íon Cu^{2+} , quando consideradas em termos de massa, mas semelhantes em quantidades de miliequivalentes. A avaliação dos resultados obtidos permite concluir que a capacidade de regeneração pode estar associada à forma como os íons interagem com a superfície do mineral, como visto acima. Em outras palavras, a remoção depende do tipo de interação. Para o íon Pb^{2+} essa interação é de apenas uma ligação (complexo monodentado), podendo-se prever que a sua remoção seja favorecida em relação à do Cu, que conforme já discutido, liga-se à superfície formando complexos bidentados.

4.2. Comparação dos resultados obtidos com outros materiais adsorventes

A comparação dos resultados obtidos nos experimentos realizados com a esolecita com outros resultados encontrados na literatura permite avaliá-los mais adequadamente.

Resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho para a retenção do chumbo e cobre foram obtidos para outras espécies zeólitas, com a chabazita e clinoptilolita (Ouki & Kavannagh 1999; Ryazantsev & Dashbalova 1998; Zamzow & Murphy 1992) ou em sepiolitas e em zeólitas sintéticas da família NaP1 (García-Sánchez *et al.* 1999).

Outros tipos de trocadores iônicos inorgânicos naturais e sintéticos têm sido utilizados ou propostos para a remoção de metais pesados em solução. Entre eles podem ser citados argilominerais, óxidos de ferro, carvão ativo, turfa, resinas de troca iônica, zeólitas sintéticas, cinzas de carvão, bagaço de cana e casca de coco.

Na Tabela 4.3 encontram-se valores de retenção de alguns cátions metálicos em trocadores/adsorvedores. Para efeitos de comparação, procurou-se utilizar dados obtidos em condições experimentais semelhantes (pH, C_i , tempo de agitação e razão líquido/sólido) às do presente trabalho. Os valores de remoção referem-se à quantidade máxima de remoção obtida nos experimentos.

Tabela 4.3 Quantidade máxima removida de alguns metais pesados por diferentes trocadores/adsorvedores naturais

Mineral – Metal	CEC _t (meq g ⁻¹)	Qtdade. Removida	Referência
Goethita – Pb	--	0,4 mg g ⁻¹	Brown 1995
Goethita – Zn	--	0,6 mg g ⁻¹	Lehmann, <i>et al.</i> 1999
Sepiolita – Zn	0,052 – 0,091	5,7 mg g ⁻¹	Brigatti, <i>et al.</i> 1999
Bentonita – Zn	0,89	4,9 mg g ⁻¹	Garcia-Sanches <i>et al.</i> 1999
Bentonita – Cu	0,89	6,9 mg g ⁻¹	Garcia-Sanches <i>et al.</i> 1999
Bentonita – Cd	0,89	8,3 mg g ⁻¹	Garcia-Sanches <i>et al.</i> 1999
Clinoptilolita – Pb	2,6	6,0 mg g ⁻¹	Ouki & Kavannagh 1999
Clinoptilolita – Ni	2,6	0,9 mg g ⁻¹	Ouki & Kavannagh 1999
Clinoptilolita – Cd	2,6	3,7 mg g ⁻¹	Ouki & Kavannagh 1999
Clinoptilolita – Pb	2,6	5,5 mg g ⁻¹	Faghihian <i>et al.</i> 1999
Clinoptilolita – Ni	2,6	1,2 mg g ⁻¹	Faghihian <i>et al.</i> 1999
Clinoptilolita – Cd	2,6	3,1 mg g ⁻¹	Faghihian <i>et al.</i> 1999
Chabazita – Pb	3,2	6,0 mg g ⁻¹	Ouki & Kavannagh 1999
Chabazita – Ni	3,2	4,5 mg g ⁻¹	Ouki & Kavannagh 1999
Chabazita – Cd	3,2	6,7 mg g ⁻¹	Ouki & Kavannagh 1999
Zeólita Na-X – Pb	4,2	7,1 mg g ⁻¹	Shibata & Seff 1997
Escolécita – Pb	5,0	6,0 mg g ⁻¹	
Escolécita – Cu	5,0	3,8 mg g ⁻¹	
Escolécita – Zn	5,0	2,7 mg g ⁻¹	

Observa-se algumas semelhanças entre os valores acima, apesar da diferença entre as espécies minerais. No caso do íon Zn, observa-se a maior diferença entre as espécies comparadas, sendo a goethita e a escolecita menos eficientes na remoção, porém algumas argilas e outras espécies de zeólitas se mostram mais eficientes, o que se observa também para os íons Cu e Cd. Numa possível utilização prática para a remoção de vários íons metálicos de águas a serem descontaminadas, uma mistura de materiais trocadores (por exemplo, uma mistura de escolecita e bentonita ou até outra espécie de zeólita) poderia ser uma opção eficiente.

5. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos nos experimentos realizados no decorrer deste trabalho, comprovou-se que a escolecita é bastante eficiente na remoção de Pb^{2+} de soluções aquosas, chegando a remover 6 mg de Pb por grama de escolecita, em pH próximo de 6 e concentração inicial de 30 mg L^{-1} .

A seqüência de seletividade obtida em relação às quantidades, em massa, dos cátions metálicos retidos pela escolecita é $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+}$

A retenção de chumbo praticamente independe do pH (entre 4 e 6), enquanto Cu^{2+} e Zn^{2+} são proporcionalmente mais retidos nos valores de pH mais elevados.

Os íons Ni^{2+} , Co^{2+} e Cd^{2+} são pouco retidos pela escolecita nas condições dos experimentos e o pH do meio praticamente não afetou os resultados. Porém, quando a razão líquido-sólido e a concentração inicial foram alteradas, observou-se um aumento na remoção desses íons, mas a ordem de seletividade não foi alterada, confirmando assim, a grande afinidade por Pb^{2+} e Cu^{2+} .

A combinação dos diferentes resultados, incluindo a avaliação do efeito do tamanho de partícula e a regeneração da escolecita, permitiu concluir a retenção ocorre por reação de troca iônica, combinada com adsorção superficial. Mais especificamente, os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} , formam complexos de esfera interna enquanto os demais íons são atraídos à superfície por forças de Coulomb, formando complexos de esfera externa.

É evidente que um estudo de viabilidade econômica da mineração e beneficiamento da escolecita se faz necessário nesse caso, porém, os resultados mostram um grande potencial de descontaminante de metais pesados em tratamentos secundários. Inicialmente, seria necessário um processo como floculação ou decantação para a remoção de grande parte dos contaminantes.

Com a regeneração (no caso do íon Pb^{2+}), a escolecita poderia ser utilizada diversas vezes antes da exaustão. Após a sua exaustão, ela poderia empregada na composição do cimento pozzolâmico, mantendo os metais imobilizados.

Para suprir a deficiência de remoção para alguns íons, uma mistura de escolecita e uma espécie de argilomineral, como a sepiolita, ou mesmo duas espécies de zeólitas poderiam ser empregadas. Uma possível aplicação deste tipo de mistura

seria a remoção de zinco e chumbo de efluentes de indústrias de acumuladores e baterias, onde estes dois metais são amplamente empregados.

Cada tipo de material potencialmente útil em processo de descontaminação de metais pesados possui características próprias. Desta forma, a escolha do material mais adequado deve ser feita após um estudo, considerando fatores como a composição do efluente, concentração inicial e final desejada das espécies consideradas, pH, entre outros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali A.A. & El-Bishtawi A. 1997. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. *Jour. Chem. Tech. Biotechnol.*, **69**: 27-34
- Benyahya L. & Garnier J.M. 1999. Effect of salicylic acid upon trace-metal sorption (Cd-II, Zn-II, Co-II, and Mn-II) onto alumina, silica, and kaolinite as a function of pH. *Environ. Sci Technol.*, **33** (9): 1398-1407
- Blanchard G., Maunaye M., Martin G. 1984. Removal of heavy-metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, **18** (12):1501-1509
- Bosso S.T., Cortes J.O.R., Mincato R.L. Carvalho, W.A. Torniziello, T.M.P. Carvalho. 1998. Avaliação da Capacidade de Troca Iônica de Zeólitas da Formação Serra Geral (Município de Morro Reuter – RS) e sua Aplicação no Controle Ambiental. In: Encontro de Iniciação Científica, IV, Campinas - SP, CEAP-PUC - Campinas, *Resumos*, 35
- Breck, D. W. 1974. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. New York, John Wiley & Sons. 771 p.
- Brigatti, M.F., Franchini, G., Frigieri, P, Gardinali, C., Medici, L., Poppi, L. 1999. Treatment of industrial wastewater using zeolite and sepiolite, natural microporous materials. *Can. Jour. Chem. Eng.*, **77**: 163-168
- Brown, G.E., Parks, G.A., O'Day, P.A. 1995. Sorption os minerals-water interfaces: macroscopic and microscopic perspective. In: *Mineral Surfaces*. D.J. Vaughan & R.A.D. Patrick 1995. Chapman & Hall, Manchester: 138-147

- Burgess, J. 1978. *Metal Ions in Solution*. 1 ed. London, Chichester E. Horwood. 458 p.
- Cheah S.F., Brown G.E., Parks G.A. 2000. XAFS study of Cu model compounds and Cu^{2+} sorption products on amorphous SiO_2 , gamma- Al_2O_3 , and anatase. *Am. Mineralogist.*, **85** (1): 118-132
- Chisholm-Brause C.J., Hayes K.F., Roe A.L., Brown G.E., Parks G.A., Leckie J.O. 1990. Spectroscopic investigation of Pb(II) complexes at the gamma- Al_2O_3 water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**: 1897-1909
- Collela C., 1996. Ion exchange equilibria in zeolites minerals. *Mineral. Deposita*, **31**: 554-562
- Coombs D.S., Alberti A., Armbruster T., Artioli G., Collela C., Galli E., Grice J.D., Liebau F., Mandarino J.A., Minato H., Nickel E.H., Passaglia E., Peacor D.R., Quartieri S., Rinaldi R., Ross M., Sheppard R.A., Tillmans E., Vezzalini G., 1998. Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and minerals names. *Am. Mineral.*, **Special Feature** (Versão 2).1-27
- Criscenti J.L., Sverjensky D.A. 1999. The role of electrolyte ions (ClO_4^- , NO_3^- and Cl^-) in divalent metal (Me^{2+}) adsorption on oxide and hydroxide surfaces in salt solutions. *Am. Journ. of Sci.* **299**(10): 828-900
- Dana J.D. & Hurlbut C.S. Jr. 1970. *Manual de mineralogia*. Rio de Janeiro, Ed. Ao Livro Técnico S.A., trad. Rui Ribeiro Franco. 358 p.
- Dyer A. 1995. Zeolites surface and reactivity. In: D.J. Vaughan & R.A.D. PATTRICK, 1995, *Mineral Surfaces*. London, Chapman & Hall. 334-352

- Faghihian H., Ghannadi M.M., Kazemian H. 1999. The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} and Ba^{2+} from municipal wastewater. *Appl. Radiat. And Isot.*, **50**: 655-660
- Falth L. & Hansen S. 1979. Structure of scolecite from Poona, India. *Acta Crystallog.*, **35**:1877-1880
- Filella M., Town R., Buffle J. 1997. Speciation in fresh waters. In A. M. Ure and C. M. Davidson (ed.) *Chemical Speciation in the Environment*. London, Blackie Academic & Professional. 169-200
- Flanigen E.M., 1991. Zeolites and molecular sieves – An historical perspective. In: H. Van Bekkun, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, *Introduction to zeolite science and practice*. Amsterdam, Elsevier. 754 p.
- Förstner U. & Wittmann G.T.W., 1983. *Metal pollution in aquatic environment*. Berlin, Springer. 483 p.
- Franco, R.R., 1952. Zeólitas do basalto do Brasil meridional (gênese e paragênese). *Mineralogia*, **10**, Boletim 150.
- Garcia-Sanchez A., Alastuey A., Querol X. 1999. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Sci. Tot. Environ.*, **242** (1-3):179-188
- Gaspard M., Neveu A., Martin G. 1983. Utilisation de la clinoptilolite en potabilisation des eaux – elimination de l'ion NH_4^+ / Clinoptilolite in drinking water treatment for NH_4^+ removal. *Water Res.*, **17**(3):279-288
- Gill R. 1992. *Chemical fundamentals of geology*. London, Chapman & Hall. p 184.

- Iowa F. & Trutia A., 2000. On the structure of the NiO-Al₂O₃ systems, studied by diffuse-reflectance spectroscopy. *Opt. Mat.*, **13** (4):455-458
- Kesraoul-Ouki S., Cheeseman C., Perry R. 1993. Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal. *Environ. Sci. Technol.* **27**:1108-1116
- Lehmann M., Zouboulis A.I., Matis K.A. 1999. Removal of metals ions from dilute aqueous solution: a comparative study of inorganic sorbent materials. *Chemosphere* **39** (6):881-892
- Lumsdon & Evans 1997. Predicting chemical speciation and computer simulation. In A. M. Ure and C. M. Davidson (ed.) *Chemical Speciation in the Environment*. London, Blackie Academic & Professional
- Milovsky A.V. & Kononov O.V., 1985. *Mineralogy*. 2^a ed. Moscow, Mir Publishers. Prentice-Hall International, 549 p.
- Misaelides P., Godelitsas A., Filippidis A., Charistos D., Anousis I. 1995. Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *Sci. Tot. Environ.*, **173-174**: 237-246
- Moscow L. 1991. *The zeolite scene*. In: *Introduction to zeolite science and practice*, H. Van Bekkun, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, Amsterdam, Elsevier. 754 p.
- Mumpton F.A. 1999. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **96**: 3463-3470
- Murata K.J., Formoso M.L.L., Roisenberg A., 1987. Distribution of zeolites in lavas of southeastern parana basin, state of Rio Grande do Sul, Brazil. *Jour. Geol.* **95**: 455-467

- Ouki S.K. & Kavannagh, M. 1999. Treatment of metal-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. *Wat. Sci. Tech* **39** (10-11): 115-122
- Pansini M. 1996. Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. *Mineral. Deposita*, **31**: 563-575
- Pastore H.O., 1991. *Alguns estudos em zeólitos e peneiras moleculares*. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. Tese de Doutorado, 410 p.
- Potts F. 1993. Detection limits for AAS. In. *Analysis of geological materials* Riddle C. (ed.) New York. M. Dekker. 413p.
- Ragnarsdóttir K.V. 1993. Dissolution kinetics of heulandite at pH 2-12 and 25° C. *Geochimic. et Cosmochim. Acta*, **57**: 2439-2449
- Rodojević M. & Bashan V.N. 1999. *Practical Environmental Analysis*. London, Royal Society Chemistry. 321 p.
- Ryazantsev A.A. & Dashibalova L.T. 1998. Ion exchange on natural zeolites from multicomponent solution. *Russ. Jour. App. Chem.*, **71** (7):1143-1146
- Sherman J.D., 1999. Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96** (7):3471-3478
- Shibata W. & Seff K. 1997. Pb²⁺ exchange isotherms for zeolite Na-X at pH 5, 6 e 7. *Zeolites*, **19**: 87-89
- Singh R. & Dutta P.K., 1999. Use of surface-modified zeolite Y for extraction of metal ions from aqueous to organic phase. *Microp. Mesop. Mat.*, **32** (1-2): 29-35

- Stuckenschmidt E., Joswig W., Baur W.H., Hofmeister W., 1997 Scolecite .1. Refinement of high-order data, separation of internal and external vibrational amplitudes from displacement parameters. *Phy. Chem. Minerals*, **24** (6): 403-410
- Stumm W., 1992. *Chemistry of the solid-water interface – Processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems*. New York. John Wiley & Sons 541 p.
- Stumm W., 1997. Reactivity at the mineral-water interface: Dissolution and inhibition. *Col. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **120**: 143-166
- Triantafyllou S., Christodoulou E., Neou-Syngouna P. 1999. Removal of nickel and cobalt from aqueous solution by Na-activated bentonite. *Clays and Clay Minerals*, **47** (5): 567-572
- Tchobanoglous G. & Burton F.L. (rev.), 1991. *Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse*. 3^a ed. New York, McGraw-Hill. 1334 p
- Valcke E., Engels B., Cremers A. 1997. The use of zeolites as amendments in radiocaesium- and radiostrontium-contaminated soils: A soil-chemical approach. Part I: Cs-K exchange in clinoptilolite e mordenite. *Zeolites*, **18**: 205-211
- Vochten R.F.C., Haverbeke L., Goovaerts F. 1990. External surface adsorption of uranyl-hydroxo complexes on zeolite particles in relation to the double-layer potential. *Jour. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**(24): 4095-4099
- Winkler H.G.F. 1977. *Petrogenesis os metamorphic rocks*. New York, Springer-Verlag. 348 p.
- Yardley B.W.D. 1994. *An introduction to metamorphic petrology*. 3^a ed. New York, John Wiley & Sons. 289 p.

- Zamzow M.J., Eichbaum B.R., Sandgren K.R., Shanks D.E., 1990. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Sep. Sci. Tech*, **25** (13-15): 1555-1569
- Zamzow M.J. & Murphy J.E., 1992. Removal of metal cations from water using zeolites. *Sep. Sci. and Tech*, **27** (14):1969-1984
- Zorpas A.A., Constantinides T., Vlyssides A.G., Haralambous I., Loizidou M. 2000. Heavy metal uptake by natural zeolite and metal partitioning in sewage sludge compost. *Biores. Tech.*, **72**:113-119
- Zorpas A.A., Kapetanios E., Zorpas G. A., Karlis P., Vlyssides A., Haralambous I., Loizidou M. 2000. Compost produced from organic fraction of municipal solid waste, primary stabilized sewage sludge and natural zeolite. *Jour. Haz. Mat.*, **77** (1-3):149-159